



**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET
TRACAGE DES EMISSIONS PARTICULAIRES
METALLIQUES D'UNE USINE D'INCINERATION
D'ORDURES MENAGERES DANS L'AIR AMBIANT.
Exemple de l'UIOM de Toulon (Var, France)**

Martine Le Floch

► **To cite this version:**

Martine Le Floch. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET TRACAGE DES EMISSIONS PARTICULAIRES METALLIQUES D'UNE USINE D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES DANS L'AIR AMBIANT. Exemple de l'UIOM de Toulon (Var, France). Géochimie. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2004. Français. NNT : . tel-00007926

HAL Id: tel-00007926

<https://theses.hal.science/tel-00007926>

Submitted on 5 Jan 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille
(Aix-Marseille III)**

N° attribué par la bibliothèque :
2004AIX30018

**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET TRACAGE DES
EMISSIONS PARTICULAIRES METALLIQUES D'UNE USINE
D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES DANS L'AIR
AMBIANT. Exemple de l'UIOM de Toulon (Var, France)**

THESE

Pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE**

DISCIPLINE : **GEOSCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT**

Martine LE FLOCH

Directeur de Thèse :
Yves NOACK

Soutenue publiquement le 1 juillet 2004

JURY

M. Jean Claude GALLOO	Pr., Ecoles des Mines, Douai	Rapporteur
M. Jean-Luc PONCHE	M.C., Université Louis Pasteur	Rapporteur
M. Yves NOACK	D.R., CNRS, Aix-en-Provence	Directeur de thèse
Mme Karine DEDOUDT	M.C., Université du littoral, côte d'opale	Examineur
M. Christian ELICHEGARAY	Dir. Dept., ADEME	Examineur
M. Erwan AUTRET	Ingénieur, ADEME	Examineur
M. Yves LUCAS	Pr., université du sud	Examineur

ANNEE 2004

REMERCIEMENTS

Arrivant au terme de ce travail, je voudrais exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont su m'apporter leur soutien.

Je tiens avant tout à remercier les personnes qui ont accepté de faire partie de mon jury, de s'être intéressées à mon travail de thèse et d'y avoir porté une attention particulière : M. Jean-Claude Galloo, Professeur des Ecoles des Mines à Douai, M. Jean-Luc Ponche, Maître de Conférence à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Mme Karine Deboudt, Maître de Conférence à l'Université du Littoral Côte d'Opale, M. Christian Elichegaray, Directeur de Département de l'ADEME, M. Yves Lucas, Professeur de l'Université du Sud à Toulon et enfin M. Erwan Autret, Ingénieur ADEME.

Cette étude a pu être réalisée grâce à la volonté de différentes personnes et de différents organismes. Je tiens à citer et à remercier :

M. Fogacci, Président du SITTOMAT (Syndicat Intercommunale des Transports et du Traitement des Ordures Ménagères de l'Aire Toulonnaise) pour avoir sollicité auprès d'AIRMARAIX (réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région PACA) une étude sur les rejets particuliers de l'usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) de Toulon ;

AIRMARAIX pour avoir confié cette étude à notre équipe, pour son soutien logistique et son assistance technique. Je tiens également à remercier particulièrement M. Dominique Robin, Directeur Adjoint d'AIRMARAIX, pour son soutien personnel, son inflexible confiance dans notre travail, son engagement à soutenir les travaux de recherche dans le domaine de l'air ambiant, des rejets industriels et du traçage de sources ;

L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) qui a vocation à aider la recherche dans le domaine de l'Environnement et de la maîtrise de l'énergie, a su reconnaître l'importance de cette étude et s'est engagée, seule, à soutenir financièrement mon travail ;

Les responsables de l'UIOM de Toulon pour leur disponibilité et les facilités qu'ils nous ont apportées dans la compréhension du fonctionnement d'une telle usine ;

L'INERIS (Institut National de l'Environnement et des Risques Industriels) par l'intermédiaire de Mme Laurence Rouil pour s'être chargé de la modélisation de la diffusion du panache de l'UIOM ;

et l'Université du Sud pour son soutien logistique.

Une étude environnementale touche à beaucoup de domaines (public, industriel, scientifique, etc). Sans la volonté de tous ces acteurs locaux et nationaux à travailler ensemble, il est impossible de mener à bien une telle entreprise. Je vous remercie donc d'avoir su travailler ensemble pour le bien de la communauté et des communautés.

Je tiens maintenant à m'adresser aux personnes de l'ombre qui du fond de leur laboratoire ou de leur bureau aide l'étudiant chercheur à mieux maîtriser son travail. Je pense particulièrement à Jean Paul Ambrosi, Alexandre Armengo et Jérôme Rose.

Spéciale Dédicace pour Marie Odile Trens, « pour l'aide monumentale que tu m'a apporté dans mon travail d'analyse chimique des éléments. Je te remercie également pour ton sourire, ta disponibilité, ta camaraderie. Tu m'as apporté beaucoup scientifiquement bien sûr mais humainement aussi. »

Je souhaiterai également remercier Christelle Cayol qui après avoir réalisé son stage de maîtrise dans notre équipe a tenu à poursuivre son travail en stage de DESS et qui a été une aide providentielle dans le suivi de la campagne de terrain 2002.

Pour finir je remercie chaleureusement M. Yves Noack pour son indéfectible présence, pour m'avoir fait confiance et laissé toute la liberté d'agir et d'orienter cette étude.

AVANT-PROPOS

Je tiens à préciser que cette thèse est un travail réalisé sans à priori ni préjugés.

Il s'agit d'une réflexion scientifique s'appuyant sur des résultats issus de l'observation, de l'expérimentation et de modélisations. Aucune prise de position en faveur ou en défaveur du mode de traitement des déchets n'est développée dans ce manuscrit.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
AVANT-PROPOS	5
SOMMAIRE	7
RESUME	9
INTRODUCTION	11
CHAPITRE I : GENERALITES	21
CHAPITRE II : SITE D'ETUDES, STRATEGIE DE PRELEVEMENT ET METHODE ANALYTIQUE	65
CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'AEROSOL TOULONNAIS	103
CHAPITRE IV : RECHERCHE DES SOURCES	155
CHAPITRE V : AUTRES METHODES DE CARACTERISATION DES SOURCES	191
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	247
TABLE DES MATIERES	257
LISTE DES FIGURES	265
LISTE DES TABLEAUX	271
LISTE DES CARTES ET PHOTOGRAPHIES	277
LISTE DES ABREVIATIONS	279
ANNEXES	281

Titre : Caractérisation physico-chimique et traçage des émissions particulaires métalliques d'une usine d'incinération d'ordures ménagères dans l'air ambiant. Exemple de l'UIOM de Toulon (Var, France)

Cette étude porte sur la caractérisation physico-chimique, la quantification et le traçage des émissions particulaires métalliques d'une UIOM dans l'air ambiant. Les techniques utilisées (traitement des données in situ ; modèles de mélange : UMNIX et CMB ; extractions séquentielles, spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)) s'accordent pour :

- identifier la source « UIOM » par deux profils (Zn–Ca et Ba–Cu–Fe–Zn–Pb–Ca) ;
- estimer sa contribution à environ 25% de la contribution totale des sources ;
- montrer une variabilité saisonnière en terme de profil et de contribution ;
- montrer que certains éléments émis sont facilement mobilisables.

Cette première approche XAS sur des particules atmosphériques montre que le zinc et le plomb se trouvent dans un environnement atomique composé de calcium, de silicium et d'aluminium.

Les signatures isotopiques du plomb définissent un pôle « UIOM » et confirment la localisation du centre ville hors de la zone d'influence du panache de l'usine.

Mots clés : Pollution atmosphérique, usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), PM₁₀, métaux lourds, modèle récepteur, traceur géochimique, spéciation.

Title : Physico-chemical characterisation of particulate heavy metals from municipal solid waste incinerator emissions and their contributions to ambient air quality. Case of Toulon MSWI (South of France).

The aims of this study are the physico-chemical characterisation, the apportionment and the following of particulate heavy metals from MSWI emissions. Various methods (in situ data treatment, unmixing models and codes, UNMIX or CMB, sequential extractions and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) agree in the following:

- identification of the MSWI source in two profiles (Zn – Ca et Ba – Cu – Fe – Zn – Pb – Ca);
- estimation of its contribution of up to 25% of the total sources contribution;
- showing the seasonal variability in term of profile and contribution of this source;
- suggest the potential of emitted elements to enter the food chain;

This EXAFS first approach on atmospheric particulate matter shows that zinc and lead are in an atomic environment with calcium, silicon and aluminum.

In spite of disputable conclusions, isotopic lead ratios define a “MSWI” end-member and confirm that the town-center of Toulon is outside the MSWI plume influence.

Keywords : atmospheric pollution, municipal solid waste incinerator (MSWI), PM₁₀, heavy metals, receptor modelling, geochemical tracer, speciation.

Discipline : Géosciences, chimie de l'atmosphère

Adresse du centre de recherche:

CEREGE - Université Aix-Marseille III, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 4.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis plus d'un siècle, les activités industrielles n'ont fait que croître en parallèle avec la population. Les progrès techniques et technologiques ont été accompagnés d'un accroissement de la production d'énergie, des activités industrielles, des transports, etc. Ces activités émettent dans l'atmosphère des polluants tels que les oxydes de soufre et d'azote, le monoxyde et dioxyde de carbone, les poussières, les éléments traces comme les métaux lourds, etc. L'atmosphère joue alors un rôle capital dans le cycle bio-géochimique de ces éléments, d'une part en participant à la redistribution de ces derniers dans les différents compartiments environnementaux et d'autre part en étant le lieu de processus physiques et (photo-)chimiques qui conditionnent leur devenir dans l'environnement. Ainsi les espèces chimiques sont brassées, transportées, transformées et incorporées à d'autres compartiments via l'atmosphère (Martin et al., 1976; Dowdy et Volk, 1983; Schroeder et Lane, 1988; Chester et al., 1991). Cette contamination affecte toute la chaîne alimentaire et peut avoir des effets néfastes sur les hommes, les animaux et les plantes.

Outre l'augmentation des activités industrielles, de la production d'énergie, des transports, l'accroissement de la population en milieu urbain a également pour effet de renforcer le problème d'élimination des déchets industriels et ménagers. Un exemple de l'étendue du problème : si à Paris, en 1872, un habitant devait jeter deux cents grammes d'ordures quotidiennes, aujourd'hui il doit se débarrasser de plus d'un kilogramme par jour d'ordures. Aux Etats-Unis, la production journalière moyenne par habitant est de deux kilogrammes. Le procédé le plus couramment utilisés est la mise en décharge or les décharges seront à terme saturées. D'autres moyens doivent être envisagés.

En France, la loi du 13 juillet 1992 qui modifie la loi cadre sur les déchets du 15 juillet 1975, n'autorise le stockage par mise en décharge qu'aux seuls déchets ultimes (déchets ne pouvant plus être traités par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère dangereux ou polluant, dans les conditions économiques et techniques du moment) et ce à compter du 1^{er} juillet 2002. Les autorités locales ayant en charge la récupération et l'élimination des déchets ménagers depuis la loi du 15 juillet 1975 doivent trouver une solution plus adaptée en mettant en place une filière globale de prise en charge des déchets à partir de la source de production, vers la transformation des ordures ménagères en éléments valorisables (produits recyclés, énergie, etc.) jusqu'à la gestion des résidus ultimes.

L'incinération des ordures ménagères apparaît comme un procédé permettant une réduction de 70 % de la masse et de 90 % du volume des déchets avec valorisation de l'énergie thermique produite en énergie électrique. Cependant, il n'y a pas de solution miracle et le traitement thermique des déchets n'élimine pas les polluants contenus dans les ordures ménagères et qui se retrouveront dans les résidus de l'incinération tels que les mâchefers, cendres volantes ou les fumées. Ces résidus solides (mâchefers et cendres volantes) sont récupérés, valorisés pour certains (ferrailles, mâchefers), considérés comme déchets ultimes pour d'autres (cendres volantes) et mis en décharge en fonction de leurs caractères dangereux et toxiques. Les fumées produites lors de la combustion des ordures ménagères subissent un traitement d'épuration avant d'être émises dans l'atmosphère. Cependant la totalité des polluants contenus dans les effluents gazeux des unités d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) ne sont pas éliminés. Ces émissions atmosphériques sont composées à 99% de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau, d'oxydes d'azote et d'autres gaz inertes, les 1 % restant renferment le monoxyde de carbone, les oxydes de soufre, le monoxyde d'azote, l'acide chlorhydrique, les particules en suspension, les composés organiques volatils, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les composés organochlorés.

L'impact sanitaire potentiel est renforcé par le fait que ces usines sont souvent implantées à proximité des villes, voir intégrées au tissu urbain, lieu de production des ordures ménagères. Pour limiter la contamination du milieu par les incinérateurs, des normes strictes à l'émission ont été mises en place (arrêté ministériel du 20 septembre 2002). Une surveillance de l'état du parc des incinérateurs a été mise en place, depuis 1975, pour supprimer les incinérateurs non conformes. Les rejets atmosphériques de ces usines lient le problème du traitement des déchets à celui de la qualité de l'air ambiant. La directive cadre de septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant prévoit des « directives filles » pour treize polluants ou familles de polluants (plomb, cadmium, nickel, arsenic, mercure, etc.). Enfin, la France a adopté en complément un programme de surveillance des métaux lourds dans l'air ambiant.

C'est dans ce contexte réglementaire de surveillance de la qualité de l'air ambiant et des installations d'incinération d'ordures ménagères que se place cette étude dont l'objectif principal est le repérage et la caractérisation des émissions particulières métalliques d'une l'UIOM dans l'air ambiant. Le site de Toulon a été choisi car :

- il y avait alors une forte demande et une volonté de participation des acteurs locaux (réseau de surveillance de la qualité de l'air, AIRMARAIX, Syndicat Inter-

communale des Transports et du Traitement des Ordures Ménagères de Toulon (SITTOMAT)) et nationaux (ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)) ;

- le site d'étude se trouve dans un environnement exclusivement urbain avec comme seule source industrielle l'UIOM ;
- l'UIOM de Toulon dispose des techniques les plus efficaces dans le traitement et le dépoussiérage des gaz. Il a donc semblé intéressant de travailler sur une usine qui respecte les normes à l'émission afin d'estimer son impact environnemental potentiel. Ce dernier point constitue un challenge technique important en terme de concentrations en métaux lourds à évaluer.

Une précision est à apporter au choix de ne travailler que sur les éléments traces métalliques sous forme particulaire. En effet, ce ne sont pas ces polluants qui viennent immédiatement à l'esprit lorsque l'on parle d'incinération d'ordures ménagères, il s'agit plutôt des dioxines et furannes. Les raisons qui font que ces éléments n'ont pas été pris en compte sont qu'ils méritent une étude à eux seuls, de part la complexité de prélèvement et d'analyse (compétences d'échantillonnage et d'analyse dont ne disposent pas le laboratoire du CEREGE). Plusieurs études ont déjà été réalisées sur l'impact environnemental des dioxines et furannes alors qu'il en existe très peu sur les métaux lourds. Enfin, il n'existe pas de réglementation dans l'air ambiant sur les dioxines et furannes alors que les métaux lourds font l'objet de normes et servent à la surveillance de la qualité de l'air.

Dans un premier temps, une étude bibliographique est menée afin de :

- mieux cerner les enjeux environnementaux d'un tel travail et justifier le choix de cibler les métaux lourds particuliers émis par les UIOM ;
- comprendre les liens qui existent entre les métaux lourds et les particules au sein du milieu ambiant et du processus d'incinération afin de mieux cerner ce qui est susceptible d'être collecté dans le milieu ambiant ;
- faire un point sur les méthodes employées pour répondre à notre problématique environnementale et d'établir une sorte de protocole.

Dans un second temps une présentation approfondie de la zone d'étude (contexte géographique, géologique, industriel, local) et de l'UIOM sera effectuée suivie d'un exposé sur la stratégie expérimentale employée, des techniques de prélèvement aux méthodes d'analyse des échantillons.

Le troisième chapitre portera plus particulièrement sur les résultats acquis lors des campagnes de prélèvement et la caractérisation physico-chimique de l'aérosol toulonnais. Ce chapitre constituera la base des connaissances de notre système pour l'utilisation de modèles statistiques dont les principes et résultats seront présentés dans le quatrième chapitre. Le modèle UNMIX est utilisé pour la première fois en France pour la détermination et l'évaluation des contributions des sources d'émissions atmosphériques de polluants à partir d'échantillons prélevés dans l'air ambiant.

Enfin, le cinquième chapitre aura pour objet la caractérisation physico-chimique des traceurs des émissions de l'UIOM grâce à des techniques de spéciation chimique (extractions séquentielles) et physique (spectrométrie d'absorption des rayons X, XAS) et le suivi de cette source dans l'atmosphère afin d'estimer sa zone d'influence locale grâce à la géochimie isotopique du plomb. Ces techniques de spéciation permettront en plus d'estimer le potentiel toxique des émissions de l'UIOM de Toulon. Il s'agit encore ici d'utiliser des techniques peu appliquées aux particules atmosphériques notamment la spectrométrie d'absorption des rayons X pour laquelle il s'agit d'une première mondiale.

- Chester, R., Berry, A.S. et Murphy, K.J.T., 1991. The distribution of particulate atmospheric metal trace, metal and mineral aerosols over the Indian Ocean. *Marine Chemistry*, 34: 261-290.
- Dowdy, R.H. et Volk, V.V., 1983. Movement of heavy metals in soils, *Proceeding of American Society of Agronomy and Soil Science Society of America*, Atlanta, Georgia, pp. 229-239.
- Martin, W.P., Gast, R.G. et Meyer, G.W., 1976. Land application of waste materials: unresolved problems and future outlook, *Land application of waste material*. Soil Conservation Society of America, Ankeny, Iowa, pp. 300-309.
- Schroeder, W.H. et Lane, D.A., 1988. The fate of toxic airborne pollutants. *Environmental Science and Technology*, 22(3).

CHAPITRE I : GENERALITES





CHAPITRE I : GENERALITES

Cette étude porte principalement sur la caractérisation des émissions particulières de métaux lourds (ML) d'une source industrielle, l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Toulon (UIOM), dans l'air ambiant déjà contaminé par d'autres sources d'émissions.

Avant d'exposer les détails de ce travail, il est intéressant de définir et de comprendre pourquoi les particules, les métaux lourds et les UIOM ont été choisis comme support à cette étude et représentent un enjeu environnemental important. De plus, les liens existant entre eux au sein du milieu ambiant et des processus d'incinération représentent la base des connaissances de ce travail qu'il est primordial de connaître avant toute chose.

Dans ce chapitre nous aborderons donc tout d'abord les particules et les métaux lourds dans l'environnement, ensuite nous détaillerons le fonctionnement d'une usine d'incinération d'ordures ménagères et étudierons le comportement des particules et métaux lourds dans le processus d'incinération. Enfin, nous verrons l'influence des émissions de métaux lourds des UIOM sur l'environnement et les Hommes ainsi que les moyens permettant de répondre aux problèmes posés au départ qui sont :

- l'identification,
- l'estimation des contributions ;
- la caractérisation physico-chimique ;
- le traçage ;

d'une source en générale et des rejets des UIOM en particulier.

I. Particules et métaux lourds dans l'Environnement

I.1. Particules

I.1.1. Définition : particules ou aérosols ?

Défini par Schmauss en 1920, le terme aérosol désigne toutes particules solides et/ou liquide en suspension dans un milieu gazeux et présentant une vitesse de chute négligeable. Dans l'air et dans des conditions normales, ceci correspond à des particules de dimension

inférieure à 100 μm , les plus fines faisant quelques fractions de nanomètres (Renoux et Bouland, 1998).

On désignera comme aérosols primaires, les composés émis directement dans l'atmosphère, exemple SO_2 (émis par les sources de combustion) et comme aérosols secondaires les composés ayant subi pendant leur transit dans l'atmosphère des réactions chimiques (par exemple, l'ozone aérosol secondaire est issu de réactions photochimiques à partir de l'azote aérosol primaire).

I.1.2. Origine des particules

L'origine des aérosols peut être soit naturelle ou anthropique. Les sources naturelles sont les océans, les volcans, les feux de forêts, les particules terrigènes arrachées à la croûte terrestre par l'érosion éolienne, la végétation. Les sources anthropiques sont variées : transports, industries, incinération d'ordures ménagères, usines électriques, chauffage domestique, etc.

I.1.3. Cycle des particules

L'origine et le devenir des particules sont conditionnés par leur taille. C'est pourquoi outre le classement effectué en fonction de leur origine naturelle ou anthropique, un autre classement est réalisé en fonction de leur granulométrie. Se pose alors le problème de la définition de la taille des particules.

I.1.3.1. Diamètre aérodynamique moyen

Le problème de la définition de la taille des particules à partir de leur diamètre suppose qu'elles soient toutes de forme sphérique or ce n'est pas systématiquement le cas. Par conséquent, il faut définir un diamètre équivalent applicable à tous types de particules quelle que soit leur forme. Le diamètre le plus souvent utilisé est le diamètre aérodynamique moyen. Il correspond à celui d'une sphère ayant la même vitesse de chute que la particule et une masse spécifique égale à 1g.cm^{-3} (Renoux et Bouland, 1998).

Dans le cas d'une particule quelconque, le diamètre aérodynamique moyen est donné par la formule suivante (Fermandjan, 1982) :

$$d_a = \sqrt[3]{(\rho/\chi)} * d_{50}$$

ρ , masse spécifique de l'aérosol (en g.cm⁻³);

χ , facteur de forme dynamique. Il représente le rapport des forces aérodynamiques s'exerçant sur la particule sur celles s'exerçant sur une sphère de même volume et de même vitesse limite de sédimentation (sans dimension) ;

d_{50} , diamètre médian en masse de la distribution granulométrique des aérosols (en m).

D'un point de vue réglementaire, les particules d'un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 10 µm seront appelées PM₁₀, celles ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 2.5 µm PM_{2.5} et celles ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 1 µm PM₁. Cela s'applique pour une efficacité de collecte de 50 % (Maynard et Howard, 1999).

I.1.3.2. Formation, durée de vie et disparition des particules atmosphériques

K. T. Whitby (Withby, 1973) considère que les aérosols atmosphériques sont composés de :

- **noyaux d'Aikten**, 0,001 < d < 0,08 µm ;
- **noyaux de condensation** , 0,08 < d < 2 µm ;
- **particules géantes**, d > 2 µm.

On admet désormais que l'aérosol atmosphérique est répertorié selon trois modes dépendants de leur processus de formation (Cf. figure n° I-1) :

- le mode « nucléation » comportant les noyaux d'Aikten, ce sont essentiellement des particules primaires de condensation et des noyaux provenant de la nucléation homogène ;
- le mode « accumulation », constitué des noyaux de condensation en grossissement et de particules du mode « nucléation » coagulées ;
- le mode « grosses particules » résultant de phénomènes mécaniques, tels que le vent, le sable, les embruns.

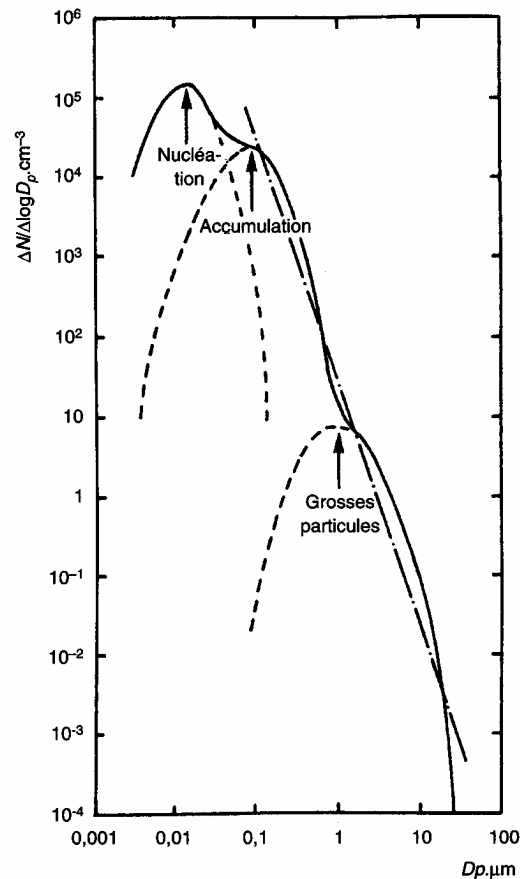


Figure n°I-1 : Les trois composantes de l'aérosol atmosphérique (Renoux et Bouland, 1998). ΔN concentration numérique de particules (nb de particules /cm³). D_p diamètre aérodynamique moyen (μm).

Pour simplifier, on distingue les particules de diamètre aérodynamique moyen supérieur à 2 μm et celles dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 2 μm :

- **Particules > 2 μm** dites « grosses ou géantes » : sont produites par des **moyens mécaniques** tels que le vent, le sable, les embruns (Madelaine, 1979), elles ont une durée de **vie moyenne courte** (de quelques heures pour les particules de diamètre supérieur à 10 μm (Jaenicke, 1984)) ;
- **Particules fines < 2 μm** : ont toutes directement ou indirectement une origine commune qui est soit la **nucléation homogène hétéro-moléculaire** soit la **condensation**.

La presque totalité des aérosols provenant de la transformation gaz/particules se trouve dans le domaine de dimensions des fines particules. Les principales impuretés gazeuses responsables de ces aérosols fins et ultra-fins sont le dioxyde de soufre, le dihydroxyde de

soufre, le trihydroxyde d'azote et les hydrocarbures (Boulaud et al., 1978; Friedlander, 1978; Meszaros, 1981).

Les deux classes d'aérosols atmosphériques, bien souvent de nature chimique dissemblables, évoluent de façon indépendante et disparaissent de l'atmosphère par des mécanismes séparés : la diffusion sur les surfaces, le washout (mécanisme de lessivage de l'atmosphère par les gouttes de pluie), le rainout (pluie, condensation de la vapeur d'eau sur les sites de nucléation formés par les aérosols d'acides nitrique ou sulfurique) (Hidy, 1984) pour les plus petites et par gravité pour les plus grosses (Cf. figure n° I-2).

Dans la basse atmosphère le temps de séjour le plus long est d'environ 10 jours pour les aérosols de 0.1 μm à 1 μm (Jaenicke, 1984). Les particules les plus grosses ($>10 \mu\text{m}$) et les aérosols ultra-fins ou nanométriques ont un temps de séjour identique de quelques minutes à quelques heures. A nos latitudes, la durée de vie moyenne d'un aérosol atmosphérique est d'environ une semaine ce qui lui permet d'être transporté sur de longues distances et de participer à la pollution transfrontalière.

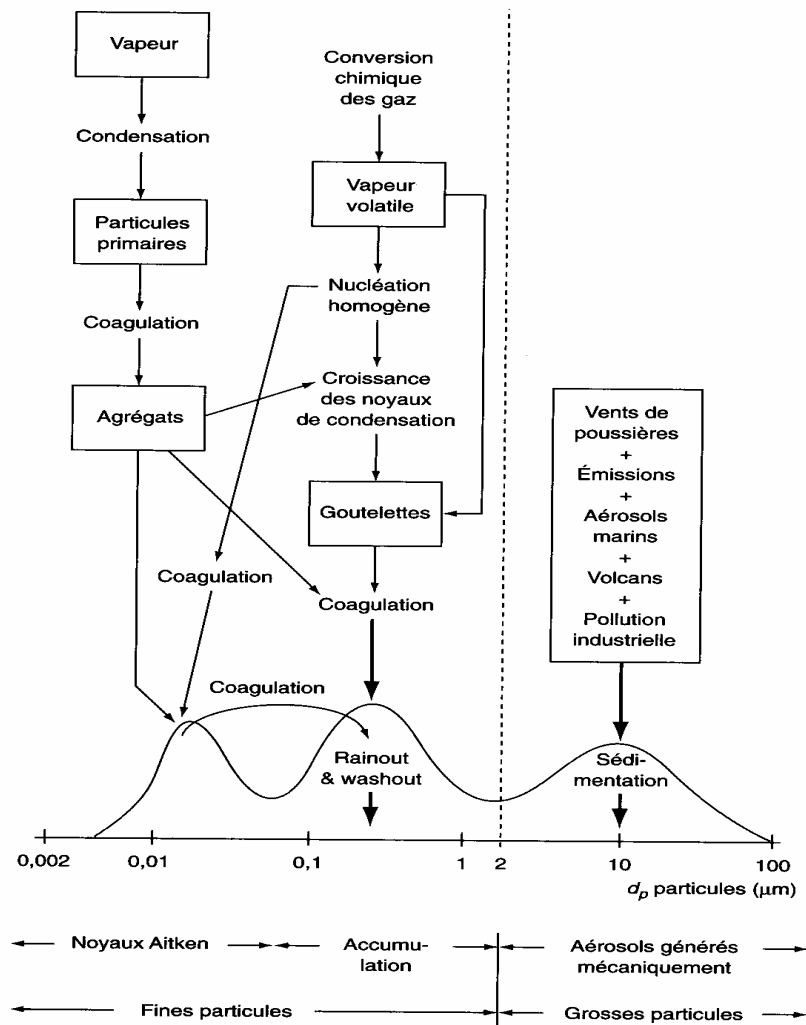


Figure n° I-2 : Mode de dépôt des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Madelaine, 1982)

I.1.4. Impact des particules atmosphériques sur l'Environnement

I.1.4.1. A l'échelle globale

L'étude de Colbeck (1995) a montré que les particules pouvaient avoir une influence sur le bilan radiatif (différence entre rayonnement solaire incident et réfléchi) de l'atmosphère et donc jouer un rôle dans le changement climatique global (Colbeck, 1995). Les particules agissent de deux manières sur le bilan radiatif de l'atmosphère :

- par un effet direct des aérosols qui dépend de leur quantité et de leur propriétés optiques. Les particules d'aérosols diffusent la lumière solaire et renvoient vers

l'espace une partie du rayonnement solaire avant qu'il ne participe au chauffage de la Terre ;

- par un effet indirect par le biais des nuages. Les aérosols servent de "noyaux de condensation" pour la formation des nuages. Dans une atmosphère fortement chargée en aérosols, une même quantité d'eau peut se répartir sur un plus grand nombre de gouttes, qui sont alors plus petites. Or, un nuage formé de petites gouttes plus nombreuses réfléchit plus le rayonnement solaire vers l'espace. Par ailleurs, on peut penser que les petites gouttes vont moins facilement conduire à des précipitations, conduisant ainsi à augmenter la durée de vie du nuage. Les résultats de l'étude révèlent que se sont essentiellement les activités humaines (aérosols d'origine anthropique provenant des pratiques agricoles, industrielles, domestiques et de transport) qui génèrent l'effet observé sur les nuages.

Ainsi, les particules atmosphériques exercent un « forçage négatif » sur le bilan radiatif en diminuant l'apport global d'énergie solaire (Dulac, 2002).

Une fois émis dans l'atmosphère les aérosols s'intègrent à la circulation générale et peuvent être transportés sur de longues distances et venir s'intégrer à la colonne d'eau océanique et sédimenter au fond des océans (Chester et al., 1996) modifiant ainsi les cycles bio-géochimiques de l'océan en limitant la productivité biologique (Guieu et al., 1997). Des aérosols atmosphériques sont également retrouvés au niveau des pôles (Planchon et al., 2002) ce qui permet d'étudier l'impact global de l'Homme (Davidson et al., 1993). Les aérosols transportés peuvent être d'origine terrigène, venants et formants des lœss (Yaalon, 1987), ou marine et avoir des effets positifs telle que contribuer à la fertilisation de sols.

Outre les rôles sur le forçage négatif du bilan radiatif de l'atmosphère, l'insertion des particules au sein des processus bio-géochimiques océaniques, de contamination ou de fertilisation des sols, les aérosols sont aussi impliqués dans de nombreux processus de transformations atmosphériques à cause de l'interface qu'ils possèdent avec les gaz. Les grosses particules agissent sur l'atmosphère par une action catalytique et par l'adsorption et l'absorption des polluants gazeux (Renoux et Bouland, 1998). Les particules servent de véhicules aux éléments toxiques comme les métaux lourds ou les gaz s'adsorbant sur leur surface. Elles peuvent également contenir des métaux lourds à l'intérieur même de la structure cristalline des minéraux.

I.1.4.2. A l'échelle locale

Les aérosols sont la cause de la réduction de la visibilité dans les zones urbaines et industrielles à cause de la discontinuité de l'indice de réfraction à la surface de la particule ou à travers un gaz (Cahill, 1995). Les sulfates, les nitrates, tous les acides rejetés par les industries contribuent à l'acidification des pluies détruisant les forêts comme celles des Vosges ou des Monts Sudites en Pologne (Berger, 1992). Ces pluies acides et les particules détériorent le patrimoine bâti en provoquant l'apparition de zones blanches puis grises et enfin noires sur les pierres alors fragilisées face aux attaques chimiques et au ruissellement de l'eau (Bannery, 1997). De plus, les métaux subissent une corrosion ou perte de matière dans les couches supérieures ainsi qu'une modification de leurs propriétés physiques (Airfobep, 1998).

I.1.4.3. L'Homme

Dans l'Histoire plusieurs événements ont fait prendre conscience des troubles de santé occasionnés par les aérosols atmosphériques. L'épisode de « smog » à Londres en 1952, « The Great Smog », qui fit 4000 morts (Ministry of Health, 1954) en est un des plus célèbres. Ce phénomène se produit dans tous les lieux où les conditions météorologiques (le brouillard « fog ») se combinent aux rejets industriels et des transports routiers (« smoke »).

L'impact sanitaire des particules est dépendant de leur taille qui influence la pénétrabilité de la particule dans le système respiratoire humain et son assimilation (Cf. figure n° I-3). D'après la figure n°I-3, ce sont les particules de diamètre inférieur à 10 μm qui ont un impact sur l'organisme humain : les grosses particules ($10 < \text{diamètre particule} < 5.8 \mu\text{m}$) affectant principalement le système respiratoire supérieur et les particules de diamètre compris entre 5.8 et 4.7 μm les voies thoraciques et enfin les particules de diamètre inférieur à 4.7 μm le système respiratoire inférieur (les poumons). De plus, diverses études menées aux Etats-Unis ont montré qu'une exposition prolongée ou même de courte durée aux PM_{10} provoquait des affections respiratoires : bronchites, diminution de la fonction pulmonaire, réduction de l'espérance de vie (Commission des Communautés Européennes, 1997). L'OMS estime que le risque relatif à une exposition à long terme sur la morbidité et la mortalité associé à une augmentation de 10 g/m^3 de la concentration de PM_{10} et de $\text{PM}_{2.5}$ est de 1,10 pour les PM_{10} et de 1,14 pour les $\text{PM}_{2.5}$ en ce qui concerne la mortalité et de 1,29 pour les PM_{10} et de 1,34 pour les $\text{PM}_{2.5}$ en ce qui concerne les symptômes de bronchite (Commission des Communautés Européennes, 1997).

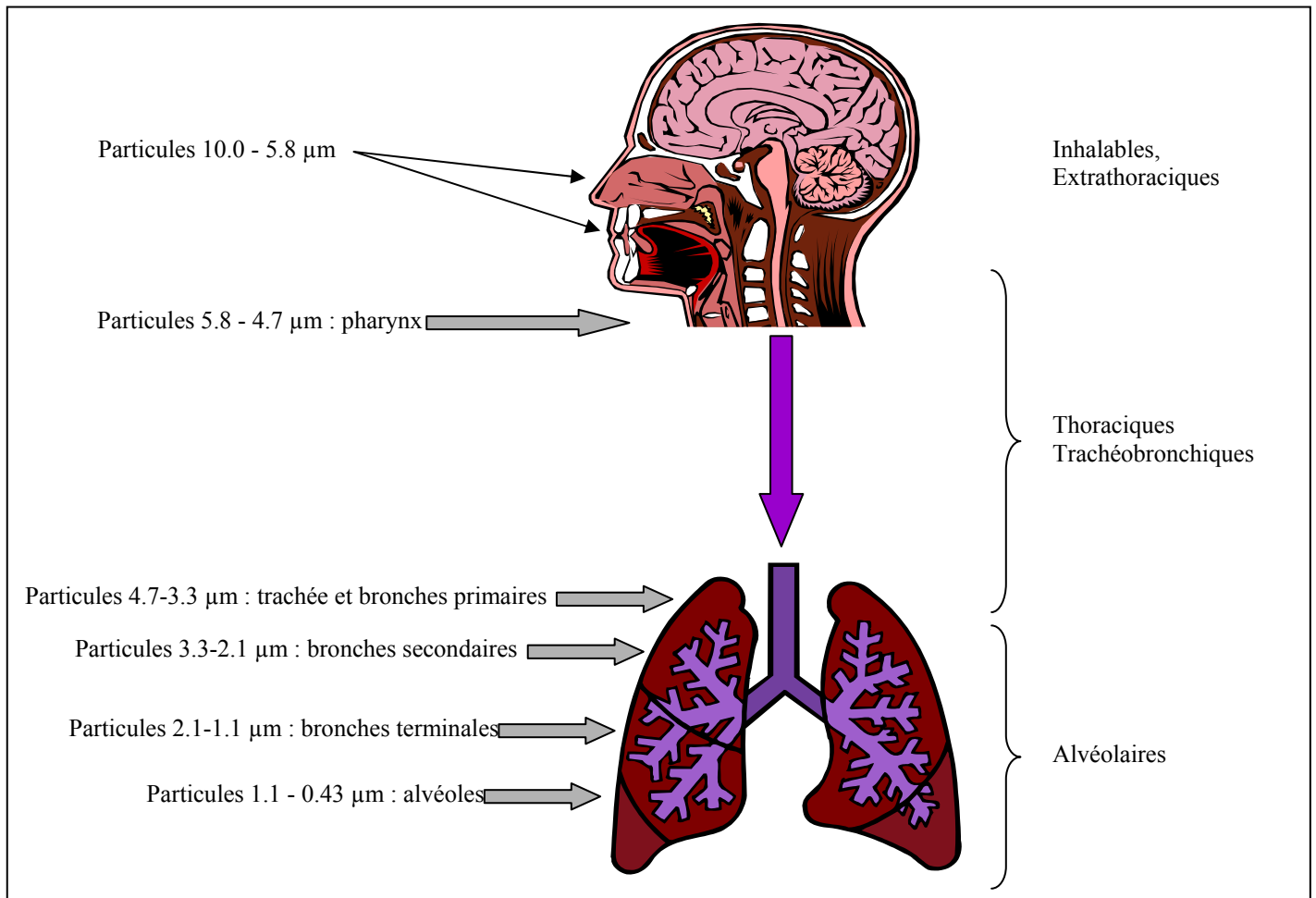


Figure n°I-3 : Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire d'après CITEPA, 2000

I.1.5. Conclusions

En conclusion, les particules atmosphériques peuvent avoir des conséquences importantes sur l'Environnement. Par conséquent, l'origine, la source, la composition de l'aérosol atmosphérique est fondamentale pour définir la nature positive ou négative de cet impact. Comme nous avons pu le voir précédemment un ré-envol de certaines poussières terrigènes fertiles comme les lœss ou les embruns marins possèdent un impact positif alors que les rejets de sulfates, de gaz acides ou de métaux lourds auront un impact négatif sur l'Environnement. Les caractéristiques physico-chimiques des aérosols modifient la chimie de l'atmosphère. Les particules possèdent des pouvoirs nocifs sur les organismes de manière intrinsèque auquel s'ajoute le caractère toxique des composés chimiques qu'elles transportent. Il est donc nécessaire de connaître les origines des aérosols, de considérer à la fois leur granulométrie et aussi d'estimer leur contenu en éléments chimiques.

I.2. Métaux lourds

I.2.1. Définition

Le terme de « métaux lourds » a une définition assez large. Actuellement, ce terme désigne tous les métaux ayant une toxicité pour l'Environnement. Auparavant la classification des éléments sous le terme de « métal lourd » se faisait essentiellement selon un critère de densité qui a lui aussi évolué. En effet, la densité minimale pour laquelle un métal était qualifié de lourd était de 4, Lapides l'a fait passer à 5 en 1964. Ensuite ce terme de « métaux lourds » est passé dans le langage courant et a été utilisé pour qualifier les éléments de densité élevée et ayant une toxicologie reconnue. La toxicité de l'élément prend alors le pas sur la densité et des métaux plus légers comme le béryllium (densité 1,85) sont reconnus comme « lourds » (Boudene, 1993). Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments qui à faibles doses sont bénéfiques mais qui ont des caractères toxiques à doses trop élevées ; c'est le cas du cuivre, du zinc, du manganèse, du sélénium (Baize, 1997), etc. Par contre le cadmium, le plomb, le mercure, l'arsenic, le chrome, le nickel, le titane et l'étain sont toxiques au-delà d'une certaine dose et n'ont pas de caractère indispensable pour le bon fonctionnement d'un organisme (Blum, 1990; Baize, 1997).

I.2.2. Sources et valeurs d'émission

Tous ces éléments ont des sources naturelles telles que les volcans, les océans, les feux de forêts, etc. Ils entrent tous dans la composition de la croûte terrestre et sont alors regroupés sous le terme d'« éléments traces » car ils représentent 0,6 % (en masse) du total des constituants de la croûte terrestre (Blum, 1990). Ces éléments traces métalliques définis précédemment ont également des sources anthropiques que sont :

- l'agriculture (amendements, engrais minéraux, pesticides) ;
- les résidus industriels et urbains (boues d'épuration, compost urbains, effluents) ;
- la combustion de combustibles fossiles et du bois;
- la production de métaux ferreux et non-ferreux ;
- les cimenteries ;
- les transports, etc ;

La part des émissions de neuf métaux lourds dans l'atmosphère selon des différentes industries a été évaluée par Nriagu et Pacyna en 1988 (Cf. Tableau n° I-1).

Tableau n° I-1 : Emissions d'éléments traces dans l'atmosphère (10³ kg/an) (Nriagu et Pacyna, 1988)

Sources	As	Cd	Cr	Cu	Hg
Combustion de charbon					
-consommation électrique	232-1550	77-387	1240-7750	930-3100	155-542
-industrie et domestique	198-1980	99-495	1680-11880	1390-4950	495-2970
Combustion de pétrole					
-consommation électrique	5,8-29	23-174	87-580	348-2320	
-industrie et domestique	7,2-72	18-72	358-1790	179-1070	
Pyrométallurgie-production de métaux non ferreux					
-les mines	40-80	0,6-3		160-800	
-production de Pb	780-1560	39-195		234-312	7,5-16
-production Cu-Ni	8500-12750	1700-3400		14450-30600	37-207
-production Zn-Cd	230-690	920-4600		230-690	
Production secondaire de métaux non ferreux		2,3-3,6		55-165	
Industries du fer et de l'acier	355-2480	28-284	2840-28400	142-2840	
Incinération de déchets					
-municipaux	154-392	56-1400	98-980	980-1960	140-2100
-boues de stations	15-60	3-36	150-450	30-180	15-60
Engrais phosphatés		68-274		137-685	
Production de ciment	178-890	8,9-534	890-1780		
Combustion de bois	60-300	60-180		600-1200	60-300
Sources mobiles					
Divers	1250-2800				
Total	12000-25630	3100-12040	7340-53610	19860-50870	910-6200
Médiane	18820	7510	30480	35370	3560
Sources	Mn	Ni	Pb	Zn	
Combustion de charbon					
-consommation électrique	1080-6980	1395-9300	775-4650	1085-7750	
- industrie et domestique	1485-11880	1980-14850	990-9900	1485-11880	
Combustion de pétrole					
-consommation électrique	58-580	3840-14500	232-1740	174-1280	
-industrie et domestique	358-1790	7160-28640	716-2150	358-2506	
Pyrométallurgie-production de métaux non ferreux					
-les mines	415-830	800	1700-3400	310-620	
-production de Pb		331	11700-31200	195-468	
-production Cu-Ni	850-4250	7650	11050-22100	4250-8500	
-production Zn-Cd			5520-11500	46000-82800	
Production secondaire de métaux non ferreux	1065-28400				
Industries du fer et de l'acier		36-7100	1065-14200	7100-31950	
Incinération de déchets					
-municipaux	252-1260	98-420	1400-2800	2800-8400	
-boues de stations	5000-10000	30-180	240-300	150-450	
Engrais phosphatés		137-685	55-274	1370-6850	
Production de ciment		89-890	18-14240	1780-17800	
Combustion de bois		600-1800	1200-3000		
Sources mobiles			248030		
Divers			3900-5100	1724-4783	
Total	10560-65970	24150-87150	288700-376000	70250-193500	
Médiane	38270	55650	332350	131880	

En France, les émissions des métaux lourds tendent à stagner ou à baisser comme le montre les données du CITEPA en 2002 (Cf. tableau n° I-2) :

Tableau n° I-2 : Emission de métaux lourds en France de 1990 à 2002, (Fontelle et al., 2002)

Métaux lourds en t/an	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	Évolution en % entre 1990 et 2000
Arsenic	24.6	24.4	23.8	19.9	21.9	21.5	20.3	20.6	22.4	21.7	22.2	21.0	21.4	-13
Cadmium	17.0	17.3	16.8	15.9	15.1	14.1	14.0	12.7	12.2	11.2	11.5	11.1	10.9	-35.9
Chrome	377	320	270	210	185	195	199	228	234	225	244	237	230	-39
Cuivre	89.5	92.1	92.3	92.2	92.3	91.1	91.6	89.1	88.9	86.6	88.0	87.3	86.2	-3.7
Mercure	26.9	28.1	27.1	24.4	23.6	22.4	22.1	17.3	16.9	15.1	14.9	13.8	13.9	-48.3
Nickel	301	349	293	249	240	249	250	240	261	229	220	233	209	-30.6
Plomb	4192	2795	2019	1765	1569	1392	1217	1067	955	719	196	175	174	-95.8
Zinc	1949	1789	1630	1428	1353	1301	1318	1409	1405	1306	1381	1332	1298	-33.4

I.2.3. Toxicité

Ces métaux qualifiés de lourds de part leur caractère toxique pour l'Environnement et l'Homme sont présents partout. Les voies de contaminations pour l'Homme sont l'inhalation, l'ingestion et l'exposition cutanée. Ils se concentrent principalement dans les poumons, entraînant des maladies de l'appareil respiratoire (Vallee et al., 1960; Tipton et Cook, 1963; Doll et al., 1977; Lucas et al., 1980; Chovil et al., 1981; Magnus et al., 1982; EPA, 1984a; Resuke et al., 1987; Kazantzis et Blanks, 1992), dans le système digestif provoquant des troubles de celui-ci, nausées, vomissement, perte d'appétit et de poids et des cancers (Hamamoto, 1955; Morris et al., 1974; Datta, 1976; Venugopal et Luckey, 1978; Shigematsu et al., 1981; Letourneau, 1995; Irwin et al., 1997; INSERM, 1999). Ces composés toxiques sont responsables de bons nombres de maladies tristement célèbres comme le saturnisme pour le plomb (Miquel, 2001), la maladie de « Minamata » en 1956, au Japon pour le mercure (Tamashiro et al., 1986), « la maladie du pied noir » en 1960 à Taïwan (Tseng, 1977), pour l'arsenic. Beaucoup de métaux lourds ont des propriétés mutagènes et agissent par exemple sur l'appareil reproducteur pour le plomb, le placenta pour le cadmium, l'embryon pour le mercure et provoquent des malformations diverses : chromosomiques, du système musculaire, du squelette chez l'enfant (Vainio et Sorsa, 1981; Bernard et Lauwerys, 1986; IARC, 1993;

INSERM, 1999). L'arsenic et le zinc provoquent également des lésions cutanées très graves (Sax, 1984; Hindmarsh et Mc Curdy, 1986; EPA, 1987; EPA, 1987b).

Tous ces métaux ont des effets cumulateurs sur l'organisme humain qui seront d'une importance plus ou moins grande selon les différents critères tels que :

- l'état d'oxydation ; chrome (Cr VI) plus toxique que le chrome III ;
- le pouvoir oxydant d'un élément par rapport à l'autre (Torjussen et Andersen, 1979; Irwin et al., 1997) ;
- la « nature » organique ou inorganique ; l'arsenic inorganique plus toxique que l'arsenic organique ;
- la solubilité ;

I.2.4. Conclusions

Cette revue bibliographique sur les métaux lourds a permis d'établir la définition exacte de ces termes et de mettre en avant l'impact sanitaire de ces éléments sur l'Homme. C'est pourquoi les autorités travaillent à la diminution de leurs rejets atmosphériques : entre 1990 et 2000 ceux-ci ont baissé entre 3.7% pour le cuivre et 95.8% pour le plomb, grâce à la mise en place de normes à l'émission et pour le plomb à l'arrêt de son utilisation dans les essences.

De plus, lors du premier paragraphe (I.1.4), il a été établi un lien important entre les particules et les métaux lourds, les uns servant de véhicules aux autres et ainsi de voies de contamination des autres compartiments environnementaux que sont les sols, les eaux et les plantes.

Intéressons-nous maintenant aux usines d'incinération d'ordures ménagères, industrie émettrice de particules et de métaux lourds.

II. Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM)

En 2000, un français produit en moyenne journalière 1 kg de déchets ménagers et assimilés. La moyenne annuelle de la production des ménages est estimée à plus de 26 millions de tonnes de déchets ménagers. Au niveau de la collectivité, la production s'élève à 49.5 millions de tonnes de déchets municipaux par an. La loi du 15 juillet 1975, portant sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux, fixe les grands principes de la réglementation relative aux déchets et donne aux communes la responsabilité de leur collecte

et de leur élimination. Celle du 13 juillet 1992 modifie la loi cadre du 15 juillet 1975 en initiant une politique axée en particulier sur le développement de la valorisation et du recyclage avec la limitation du stockage des déchets réservés, à partir du 1^{er} juillet 2002, aux seuls déchets ultimes, c'est à dire qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions économiques et techniques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable ou par réduction de leur caractère dangereux ou polluant. De plus cette loi favorise la valorisation des déchets par la mise en place d'une filière globale de la prise en charge des déchets à partir de la source de production, à leur transformation en éléments valorisables (produits recyclés, énergie, etc.) et jusqu'à la gestion des résidus ultimes. Cette loi est d'autant plus importante qu'apparaît la notion d'information du public et de prévention, elle met l'accent sur le rôle actif des citoyens dans le traitement des déchets. Ainsi la filière que suit les déchets ménagers est décrite ci-dessous (Cf. figure n°I-4):

- la collecte, pouvant être sélective ou globale, déchetterie ;
- le tri permet le recyclage de certains matériaux tels que les plastiques, le papier, le verre etc ;
- le traitement et valorisation : le compost pour les résidus organiques, l'incinération avec ou sans récupération d'énergie pour les autres déchets ; la mise en décharge pour les résidus ultimes.

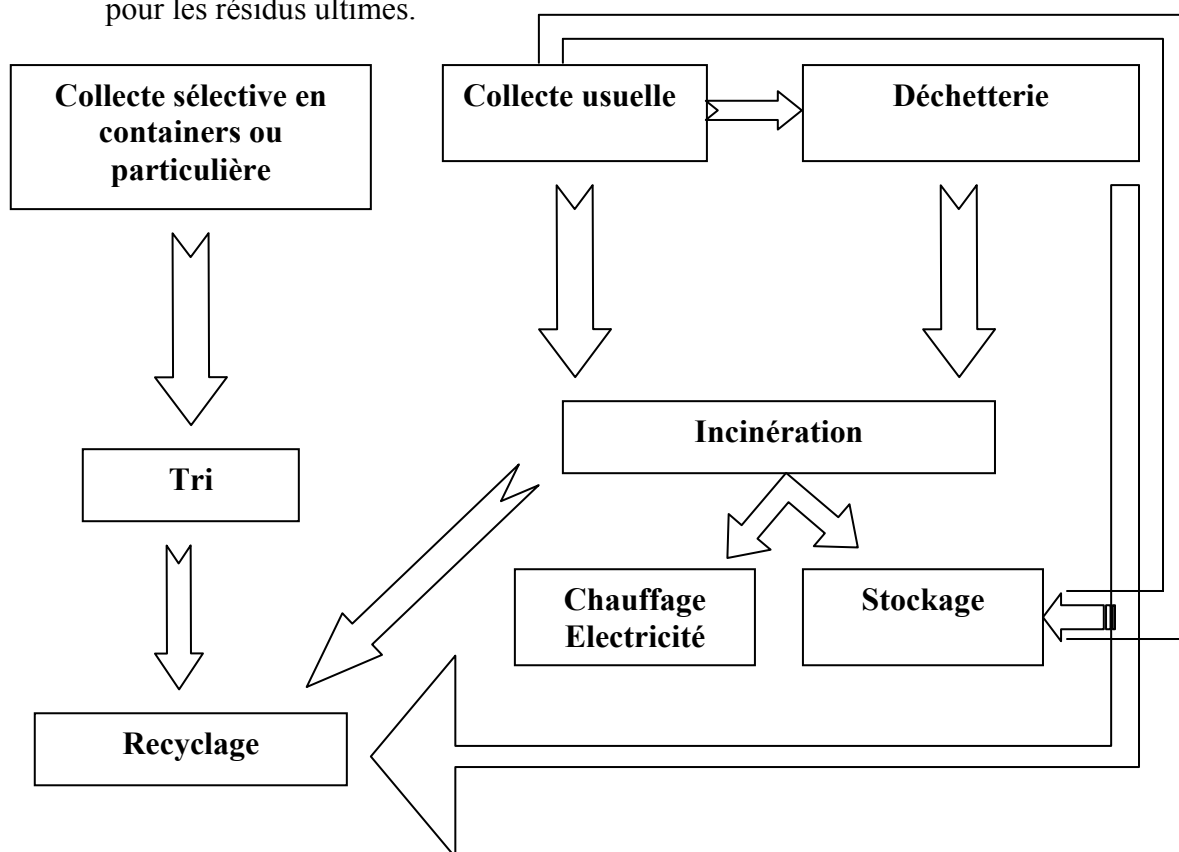


Figure n°I-4 : Schéma de la filière globale suivie par les ordures ménagères d'après (ADEME, 2000)

II.1. Principe de fonctionnement des UIOM

L'incinération des ordures ménagères apparaît comme un moyen efficace pour le traitement et la valorisation de ces ordures ménagères (OM). En effet, Il s'agit d'une technique basée sur la décomposition thermique des déchets à haute température, en présence (combustion) ou en absence (pyrolyse) d'oxygène. Il résulte de l'incinération une décomposition d'environ 70 à 80 % de la matière incinérée (composante organique des déchets), l'autre part (20 à 30 %) se trouvant sous forme de mâchefers et de cendres volantes (composante inorganique ou résidus de combustion incomplète de la matière organique). Il existe différents types d'usine d'incinération, celles avec récupération d'énergie sous forme de chaleur et/ou d'électricité et celles sans récupération d'énergie.

Les OM forment un combustible hétérogène avec un pouvoir calorifique faible et variable suivant leur composition. Il est alors nécessaire d'ajouter un combustible externe en phase de démarrage et de montée en température. Ensuite une alimentation en continue en déchets suffit à entretenir la combustion avec une température minimale de 850°C pour les gaz de combustion.

Une usine d'incinération classique se compose d'une fosse de réception des déchets dans laquelle peut être stocké le résultat de 2 à 3 jours de collecte, d'un système d'alimentation du four constitué d'un grappin et d'une trémie, d'un four dans lequel les déchets progressent en couches minces, d'une chaudière, d'un système d'épuration des gaz de combustion et d'une cheminée. Les gaz de combustion quittent la chambre de combustion à une température de l'ordre de 900°C puis sont refroidis avant d'être épurés soit en récupérant une partie de leur chaleur dans une chaudière soit en effectuant une dilution à l'air ou à l'eau.

II.2. Techniques d'incinération

Les fours à grille

Les fours à grille permettent une meilleure alimentation en oxygène indispensable à la combustion.

Les fours à sole horizontale

Elle peut être fixe (le cheminement des déchets se faisant grâce à un poussoir d'alimentation) ou tournante (elle est entraînée dans un tunnel annulaire, une lame assurant la déviation des mâchefers) d'une capacité de 2 à 4 T/h.

Les fours tournants/oscillants

Ils possèdent un axe légèrement incliné, sont de forme cylindrique ou conique, les déchets sont introduits en partie haute, ils ont une capacité de traitement de 3 à 8 T /h.

Les fours à lit fluidisé

Ce type de four mis au point dans les années 50 pour incinérer des déchets de très mauvaise qualité du type tourbes ou résidus de charbon a été adapté récemment aux OM. La fluidisation du lit de sable (introduction d'air à la base de la chambre de combustion) permet un brassage des ordures et une homogénéisation de la température du four. Une préparation préalable des déchets est indispensable pour obtenir une granulométrie constante, le verre et les métaux sont extraits et un broyage est réalisé.

Cette méthode entraîne une combustion plus complète que dans les fours classiques avec une production de fumée moins chargée en polluants, une température des fumées plus constantes (850-900°C) permettant un fonctionnement facilité des chaudières et un meilleur rendement énergétique de celles-ci. Enfin cette méthode permet le piégeage des polluants dès leur formation en injectant des réactifs directement au cœur du lit fluidisé.

II.3. Système d'épuration des gaz (Bicocchi, 1998)

Les fumées issues de la combustion des déchets sont récupérées afin de subir deux traitements d'épuration distincts : une neutralisation puis un dépoussiérage. Les techniques de neutralisation sont nombreuses. Les procédés classiques de neutralisation comprennent l'épuration par voie sèche, l'épuration par voie semi-humide, par voie humide ou combinée et l'épuration par condensation. Les systèmes de dépoussiérage sont représentés par le cyclone, le laveur Venturi, le filtre à manche et l'électrofiltre.

Les techniques complémentaires de traitement comprennent la Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR), la Réduction Sélective Catalytique (SCR), le « reburning », les procédés par absorption sur charbon actif ou coke de lignite et le traitement des COV. Nous nous intéresserons particulièrement aux techniques classiques de neutralisation et seules les techniques complémentaires utilisées dans l'UIOM de Toulon seront explicitées plus tard.

II.3.1. Méthodes classiques d'épuration des gaz

L'épuration par voie sèche calcique et sodique :

L'épuration par voie sèche consiste à injecter un réactif sous forme solide dans les fumées afin d'assurer la neutralisation des gaz acides (SO_2 , HCl , HF , etc). Ces réactifs agissent sur les gaz en leur fournissant des supports d'absorption et d'adsorption. Les réactions ayant lieu lors de l'épuration des gaz sont décrites dans le paragraphe III.2.2.. Le réactif alcalin est la chaux et le réactif sodique est le bicarbonate de sodium. Ils permettent d'atteindre les normes de rejets gazeux préconisées par l'union européenne en matière d'incinération de déchets ménagers, industriels (banals, spéciaux) et hospitaliers. Le procédé utilisant le bicarbonate de sodium se distingue de celui de la chaux parce qu'il ne nécessite pas de réacteur de neutralisation avant le filtre à manche ni de refroidissement préalable des gaz de combustion.

L'épuration par voie semi-humide :

Le principe de l'épuration par voie semi-humide est le même que celui par voie sèche, il s'agit de faire réagir de la chaux avec des gaz acides. La différence réside dans le mélange de la chaux avec de l'eau pour obtenir du lait de chaux qui sera injecté dans le réacteur par pulvérisation à l'air comprimé ou par atomisation mécanique. Ce procédé permet la neutralisation des gaz acides mais aussi la captation des métaux lourds gazeux du fait de l'évaporation totale de l'eau et donc de la diminution de la température jusqu'à 150°C .

L'épuration par voie humide :

Le principe est de capter les polluants par mise en contact entre les gaz et une solution de lavage pulvérisée à l'intérieur d'un laveur. Pour éviter les problèmes d'encrassement du système de lavage, les gaz sont dépoussiérés au préalable par l'intermédiaire d'un électrofiltre (principe de fonctionnement expliqué plus tard). Une fois dépoussiérés les gaz sont refroidis jusqu'à 65°C et saturés par pulvérisation d'une grande quantité d'eau. Des laveurs Venturi sont utilisés pour assurer le refroidissement et la saturation des gaz. Ensuite les gaz sont lavés dans un système à un ou deux étages d'absorption, ce qui permet de compléter le dépoussiérage, de capter les métaux et les gaz acides par absorption.

L'épuration par voie combinée :

Ce procédé consiste à associer les procédés semi-humide et humide afin de tirer avantage des performances de chacun et de recycler entièrement l'effluent du procédé humide dans la tour

d'atomisation du procédé semi-humide ce qui permet d'éviter tout rejet liquide dans le milieu naturel. Les gaz subissent d'abord une pulvérisation de lait de chaux dans la tour d'atomisation assurant également l'évaporation des effluents du laveur. Puis ils sont dépoussiérés pour capter les poussières et les produits issus de la tour d'atomisation. Enfin les gaz sont amenés à saturation par injection d'eau et subissent un lavage en deux boucles dans un laveur à deux étages.

L'épuration par condensation :

Ce procédé consiste à refroidir les fumées polluées à une température inférieure à quelques dizaines de degrés de leur point de rosé. Les polluants acides et les métaux lourds sont absorbés par l'eau de condensation ou pour certains directement condensés. L'étape de condensation est surtout une technique de déchloruration et de défluorisation, elle ne permet pas la désulfurisation des gaz.

II.3.2. Systèmes de dépoussiérage

Les dépoussiéreurs mécaniques : Les cyclones

Dans ces dépoussiéreurs, les gaz pollués sont soumis à un mouvement de rotation. Sous l'influence de la force centrifuge, les particules se dirigent vers les parois du cyclone où elles s'agglomèrent et sont transportées sous l'action de la pesanteur dans la trémie du cyclone.

Les laveurs Venturi :

Le Venturi est constitué d'un convergent, d'un col et d'un divergent. C'est un dispositif qui permet d'accélérer un courant gazeux à très grande vitesse. Le piégeage des particules s'effectue sur un liquide injecté dans le col.

Les filtres à manches :

Le filtre est constitué d'une rangée de manches filtrantes en feutre ou en tissus suspendues dans un caisson. Les gaz pénètrent dans le caisson et rencontrent un déflecteur qui permet de séparer les grosses particules. Les gaz traversent ensuite les manches. Les poussières sont retenues sous forme de couche (gâteau de filtration) à la surface du média filtrant.

Le tableau n°I-3 qui suit synthétise les différentes méthodes évoquées précédemment et indique leur niveau d'efficacité de la moins performante (+) à la plus performante (+++) :

Tableau n°I-3 : Efficacité relative des différentes techniques de dépoussiérage et d'épuration des fumées d'incinération (Bicocchi, 1998).

Polluants		Poussières	Métaux lourds		Gaz acides		NO _x	Dioxines/furanes	COV	CO
			Particulaires	Gazeux	HCl, HF, HBr, HI	SO _x				
Technologies										
Dépoussiérage	Cyclone	+								
	Laveur Venturi	++	++	+	++			+	+	
	Filtre à manches	+++	+++					+		
	Electrofiltre	+++	++							
Procédés classiques de neutralisation	Par voie sèche	calcique	+++	+++	+	++	+		+	
		sodique	+++	+++	+	+++	++		+	
	Par voie semi-humide		+++	+++	+	++	+		+	
	Par voie humide		+++	+++	++	+++	+++		+	+
	Par voie combinée		+++	+++	++	+++	+++		+	+
	Par condensation		+++	+++	+++	+++			+	
Procédés complémentaires	SNCR						++			
	SCR						+++	+++		
	Reburning						++			+
	Absorption sur charbon actif				+++	+	+		+++	++
	Combustion thermique et catalytique								+++	+++

II.4. Emissions et répartition des métaux lourds particuliers dans les effluents des unités d'incinération d'ordures ménagères

En France, le secteur de l'incinération d'ordures ménagères (OM) émet des métaux lourds (ML), sa participation relative dans les émissions atmosphériques des éléments métalliques est fonction de l'élément rejeté ceci étant synthétisé dans le tableau suivant (Cf. tableau n° I-4) :

Tableau n° I-4 : Contribution relative de l'incinération d'ordures ménagères dans les émissions de métaux lourds en France, d'après (Fontelle et al., 2002)

Ni	As	Cu	Zn	Pb	Hg	Cd	TPS	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{1,0}
1.2 %	2.3 %	7.6 %	14.8 %	15.5 %	21.7 %	23.5 %	3 ‰	8 ‰	1 ‰	1 ‰

Ces métaux lourds et poussières émis par les incinérateurs sont des éléments contenus à l'origine dans les OM. La composition moyenne des OM au niveau national, en 1996, est la suivante (données ADEME, 2002) : 29 % matières fermentescibles, 25 % papiers et cartons, 13 % verres, 11 % plastiques, 4 % métaux essentiellement métaux ferreux et non-ferreux, 17 % divers. D'après l'étude réalisée par Prudent, en 1992, à partir d'analyses élémentaires sur un lot de déchets d'OM reconstitué et basée sur une analyse statistique, il en ressort que :

- Cd : plastiques légers >> bois > cuir > fines particules > textiles ;
- Pb : bois (meubles) >> fines particules > plastiques lourds > cuirs > faïences ;
- Zn : bois (meubles) >> caoutchouc >> métaux ferreux >> fines particules > textiles ;
- Cu : métaux ferreux > fines particules >> cuir > carton > papiers ;
- Cr : cuir >> métaux ferreux >> fines particules > textiles ;
- Ni : métaux ferreux >>> verres >> fines particules > faïences.

Remarques : les fines particules sont des cendres domestiques, des poussières.

Les métaux présents dans les OM ne sont pas éliminés par le processus d'incinération mais se répartissent dans les résidus d'incinération. Cette présence et cette distribution des ML dans les résidus d'UIOM (que sont les gaz, les mâchefers et les cendres volantes) sont fonction des caractéristiques physico-chimiques des polluants et de la composition chimique des matériaux incinérés (Morselli et al., 1993; Belevi et Langmeier, 2000; Belevi et Moench, 2000). Belevi résume la répartition des métaux lourds dans les différents effluents et explique

que les mécanismes de transferts ne sont pas seulement contrôlés par la thermodynamique mais aussi par :

- l'occurrence et la distribution des éléments dans les déchets d'entrée ;
- les conditions physiques et chimiques présentes dans la chambre de combustion, (température, condition rédox, présence de chlorures, réactions des composés autres que O_2 et Cl) ;
- le temps de résidence et les conditions de mélange.

Ainsi, le fer et le cuivre sont des éléments qui restent dans les mâchefers sous forme d'oxydes, dans les gaz et les poussières sous forme de chlorures plus volatils. Le plomb et le zinc sont pour moitié dans les mâchefers et le reste s'évapore pour se condenser et se redéposer. Le cadmium se trouve principalement dans les poussières et le mercure dans les gaz (Brunner, 1988).

Si on s'intéresse plus particulièrement aux cendres volantes, on s'aperçoit que les ML n'ont pas non plus le même comportement, certains étant plus localisés dans les particules fines et d'autres dans les gaz etc. Greenberg et al., en 1978, se sont intéressés à la répartition des ML exclusivement dans les cendres volantes des UIOM, en fonction de la taille de ces particules. Ils proposent alors un classement de ces particules en fonction de leur taille, de leur mode de formation et des métaux qu'elles contiennent :

- les particules dont le diamètre est inférieur à $2\ \mu m$, formées par évaporation-condensation et qui contiennent Na, Cs, Cl, Br, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Pb ;
- les particules dont le diamètre est supérieur à $2\ \mu m$, contiennent Ca, Al, Sc, Ti, La ;
- les mixtes contiennent le V, Cr, Mn, Fe, Co qui sont contenus à la fois dans les grosses et les fines particules.

II.5. Conclusions

Ce paragraphe a permis de faire un point général sur la technique de l'incinération des déchets ménagers qui est une méthode envisagée en France dans la gestion globale des déchets. Malheureusement, l'incinération des ordures ménagères bien qu'efficace pour la réduction de la masse et du volume des matières incinérées ne permet pas l'élimination des éléments toxiques tels que les métaux lourds contenus dans les ordures ménagères mais génèrent d'autres résidus tels que les mâchefers ou cendres volantes nettement plus concentrés en métaux lourds que les déchets initiaux. Cette production de nouveaux résidus

résulte de processus spécifiques à l'incinération. Nous nous intéresserons particulièrement dans le prochain paragraphe à la formation des particules et au devenir des métaux dans les gaz d'incinération, résidus susceptibles d'être émis par les UIOM.

III. Particules et métaux lourds dans le processus d'incinération

III.1. Formation des particules

Les processus de formation des particules sont de deux ordres :

- une nucléation homogène du métal en phase vapeur par formation d'un chlorure ou d'un oxyde suivie d'une croissance du noyau de nucléation par agglomération et condensation hétérogène. Les résultats de ce processus sont la formation de particules inférieures à 1 μm (Dhargalkar et Goldbach, 1989) ;
- la combustion incomplète de particules minérales et de sels inorganiques des déchets qui forment les cendres volantes, ce qui génèrent des grosses particules de diamètres supérieurs à 1 μm (Pacyna, 1984).

Ces particules une fois formées servent de véhicules aux composés métalliques. Bouscaren, Buekens et al. ont montré que les métaux lourds étaient principalement liés aux particules fines (Buekens et Schoeters, 1984; Bouscaren, 1988) soit adsorbés à la surface soit intégrés à la matrice de la particule. Pour comprendre le comportement des métaux il faut l'étudier au sein du processus d'incinération.

III.2. Devenir des métaux lourds dans le processus d'incinération

Un métal est susceptible de suivre différentes voies de transformation à partir de son introduction dans l'incinérateur. Les cheminements possibles sont ceux décrits par la figure ci-après (Cf. figure n° I-5). Lorsque le métal est libéré de la matrice dans lequel il était inclus, il se trouve au contact d'un environnement gazeux chaud, appauvri en oxygène. Le métal va se comporter de trois manières différentes en fonction de ses caractéristiques physiques et chimiques : soit il restera inchangé, soit il s'évaporerait ou soit il participerait à des réactions chimiques.

Le métal inchangé reste dans les cendres de grille dont la plus grande partie est évacuée sous forme de mâchefers tandis qu'une faible quantité est entraînée dans les fumées de combustion par évaporation ou par recombinaisons chimiques. Le métal qui subit une réaction chimique réagit en général avec le chlore et le soufre pour former des chlorures ou des sulfates plus volatils que la forme originelle. Une réaction possible est liée à l'environnement réducteur, ce qui permet de réduire les oxydes et les rendre ainsi plus volatils. Les principaux mécanismes de base du transport des éléments métalliques sont la formation de particules et de chlorures par volatilisation - condensation. Ces deux mécanismes de formation ont lieu en même temps et les taux de ces réactions sont liés aux températures d'ébullition des métaux, à la température de combustion (Belevi et Langmeier, 2000; Belevi et Moench, 2000), au contenu en chlore (Buekens et Patrick, 1985), en soufre et aux conditions rédox du milieu (Barton et al., 1990).

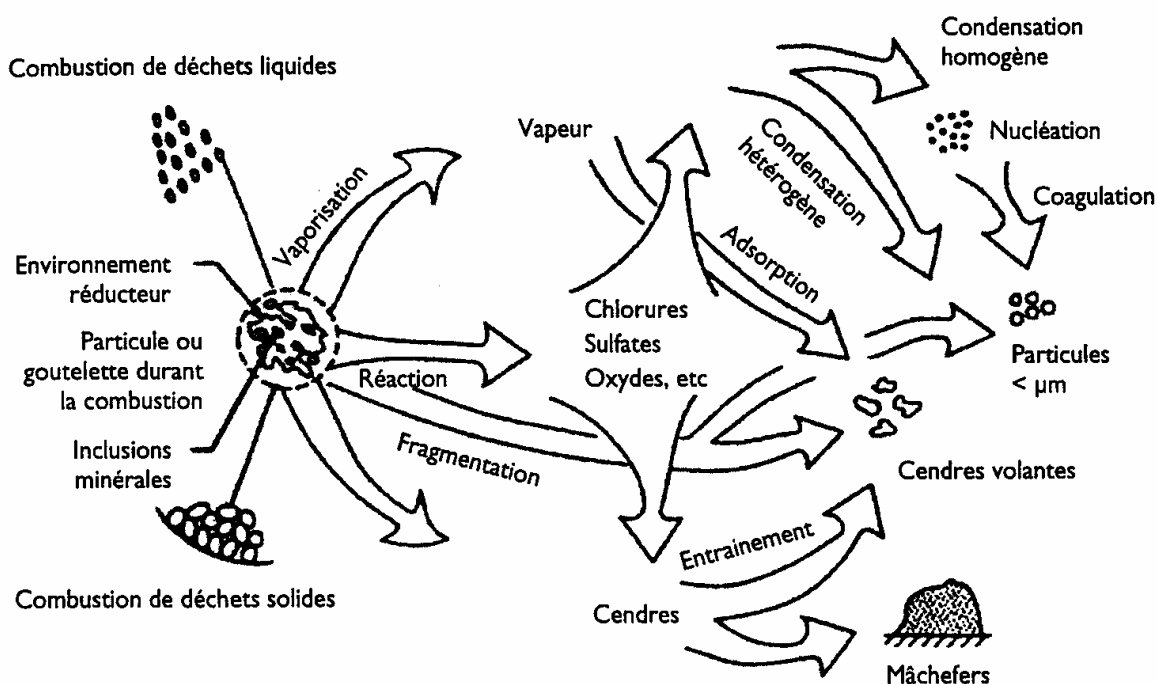


Figure n° I-5 : Comportement des métaux lourds dans le processus d'incinération (Barton et al., 1990)

III.2.1. Volatilisation dans la chambre de combustion

Dans la chambre de combustion, la volatilisation est influencée par la température d'ébullition des métaux présents mais également par leur spéciation chimique qui dépend de la présence pendant la combustion et le refroidissement de composés chlorés, soufrés, carbonés, nitrés, fluorés, etc (Evans et Williams, 2000). Mulholland a montré que cette

vaporisation était compliquée par des processus chimiques simultanés tels que la décomposition, la chlorination, l'oxydation et la réduction (Mulholland et Sarofim, 1991). La présence de chlore permet de volatiliser des composés métalliques à la base réfractaire comme le nickel (Davis et al., 1998). Barton et al. indique que la réduction est un facteur important pour les composés métalliques qui seront libérés dans la zone de combustion par réduction des oxydes métalliques pour former des composés plus volatils pouvant atteindre la zone de refroidissement des gaz où des réactions secondaires transformeront ces composés sous leur forme réfractaire initiale par condensation (Barton et al., 1990).

En 1992, Fernandez et al. reprennent les études déjà réalisées par Klein, Cahill, Newland et Greenberg qui avaient établi un classement des cendres volantes en fonction de leur taille, de leur enrichissement et essaient de comprendre les mécanismes thermodynamiques et chimiques qui interviennent dans les gaz de combustion (Fernandez et al., 1992). Ils confirment ainsi les résultats déjà obtenus (Klein et al., 1975; Greenberg et al., 1978; Cahill et Newland, 1982) en formant trois groupes :

- Le premier groupe : l'énergie libre de formation des oxydes de métal est supérieure quelque soit la température, à l'énergie libre de formation de chlorure de métal ainsi les oxydes sont plus stables que les chlorures. Ce groupe correspond à la classe I de Klein où se trouvent les éléments qui ont un haut point d'ébullition, ne sont pas volatilisés dans la chambre de combustion, et composent la matrice des cendres volantes et ne sont que très peu adsorbés (Klein et al., 1975; Greenberg et al., 1978; Cahill et Newland, 1982; Belevi et Langmeier, 2000; Belevi et Moench, 2000). Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti.
- Le deuxième groupe : formation spontanée de chlorures à toutes les températures de combustion ($T^\circ \text{K ébullition} < 1823$). Leur pression de vapeur est assez forte pour qu'une grande partie d'entre eux soit transportée sous forme gazeuse dans le système de traitement des gaz où la température est plus basse et où les métaux se condenseront à la surface des particules déjà existantes. Ce deuxième groupe rassemble les classes II et III de Klein contenant As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Zn, Se et d'autres comme Hg, Cl, et Br qui restent dans la phase gazeuse et ne sont jamais condensés.
- Le troisième groupe : éléments pour lesquels la stabilité des oxydes est proche de celle des chlorures car les métaux existent dans différents états d'oxydation ce qui augmente la complexité des situations. C'est le cas pour le fer et le manganèse par exemple. On a à la fois présence de manganèse dans la structure des particules mais

aussi à leur surface. Le fer présente une situation plus complexe et l'excès en O_2 doit être important pour que le fer puisse former un composé volatil. C'est la classe IV de Klein.

III.2.2. Comportement des métaux dans le système de refroidissement des gaz

Le processus de dépôt des métaux lourds pendant le refroidissement des gaz de combustion est supposé être une nucléation homogène via la formation de fines particules et une condensation hétérogène sur les cendres volantes suivie d'une croissance par coagulation (Klein et al., 1975; Greenberg et al., 1978; Cahill et Newland, 1982; Seeker, 1990; Belevi et Langmeier, 2000; Belevi et Moench, 2000). Cependant en plus des réactions d'adsorption physique, des réactions chimiques se produisent comme entre le cadmium et les aluminosilicates pour former des complexes d'alumino-silicates de cadmium (Uberoi et Shadman, 1991). Masseron et al., en 1997 complètent le processus en indiquant qu'après la chimisorption du cadmium se produira une adsorption physique qui sera considérée plus ou moins forte en fonction du degré de lessivage du cadmium (Masseron et al., 1997). Ainsi, le processus de sorption n'est pas simplement un phénomène physique mais une combinaison complexe d'adsorption et de réactions chimiques. Par conséquent, pour éliminer les métaux lourds les plus volatils, des composés qui permettent une adsorption idéale doivent être trouvés.

III.2.3. Processus d'épuration des gaz

III.2.3.1. Influence du chlore

Outre le fait que la présence de chlore dans la chambre de combustion provoque la baisse des températures de volatilisation des métaux alors sous formes de chlorures, il permet une augmentation du piégeage des métaux dans le système d'épuration des gaz. Les travaux sur les métaux lourds dans les gaz de combustion se sont orientés vers leur comportement en présence de chlorures et de matériaux servant d'adsorbants dans un but d'optimisation de l'épuration des gaz. Ainsi, Wang a montré que la présence de chlorure, de métaux alcalins comme le sodium et le potassium et l'humidité affectaient la répartition des métaux lourds dans les différents résidus des fours d'incinération (Wang et al., 1999). L'augmentation du

contenu en chlore soit organique (PVC, C_2Cl_4), soit inorganique (NaCl, KCl) contribue à intensifier la quantité des métaux lourds dans les cendres volantes. Les caractéristiques de la répartition des métaux lourds comme le cadmium, le zinc, le chrome et le cuivre sont liées à leur volatilité, à celle de leurs composés, à la disponibilité du chlore et à l'affinité du métal pour ce dernier (Wang et al., 1999). Les chlorures organiques ont une plus grande possibilité de produire du chlore libre Cl^- que les chlorures inorganiques qui ont une plus forte énergie de liaison. Donc ce sont les chlorures organiques provenant des PVC et autres plastiques qui intensifient le contenu en métaux lourds des cendres volantes. Ceci montre l'intérêt du tri sélectif des ordures ménagères en amont du processus de traitement des déchets. Les plastiques entrent dans les matériaux recyclables et devraient se retrouver en plus faible quantité voire quasiment éliminés des ordures ménagères à incinérer. En effet, il semblerait plus efficace de piéger les métaux en amont du système de purification des gaz afin d'obtenir une capture plus importante des métaux dans les mâchefers, résidus valorisables plutôt que dans les cendres volantes qui sont susceptibles de se disperser dans l'atmosphère et qui entrent dans la catégorie des résidus ultimes donc non valorisables.

III.2.3.2. Pulvérisation du lait de chaux

Le principe de ce procédé est la mise en contact de la chaux avec des gaz acides. Le fait de pulvériser du lait de chaux permet de diminuer la température des gaz à 150 °C, du fait de l'évaporation de l'eau, ce qui est favorable à la captation des métaux lourds gazeux selon les principes développés dans le paragraphe III.2.2.. Le contact gaz-liquide permet la solubilisation et la neutralisation des acides tels que HCL, HF, H_2SO_4 . La chaux est le matériau choisi pour ses propriétés alcalines et d'absorption des métaux lourds, en présence de chlorures organique et inorganique, de sulfates (Chen et al., 1998), etc. Ainsi, ce procédé provoque la formation de particules calciques mal cristallisées sur lesquelles s'adsorbent les métaux lourds.

III.2.3.3. Charbons actifs (Bicocchi, 1998)

Ce procédé est utilisé en complément de l'épuration des gaz afin de capter les composés organiques tels que dioxines/furanes, les métaux lourds, particulièrement le mercure, les gaz acides résiduels. Le principe de ce procédé est une captation physique du polluant. Le réactif de par sa géométrie et ses caractéristiques de surface présente des aspérités ou sites ayant la

faculté de retenir les particules de polluant. L'efficacité du réactif est fonction du nombre de sites et est caractérisée par sa surface spécifique.

III.3. Conclusions

Ainsi, les processus de formation des particules et le devenir des métaux lourds dans le processus global d'incinération sont établis. De tous ces processus physico-chimiques résulte la formation de composés aussi divers qu'il existe de possibilités de recombinaisons entre les éléments présents. Les réactifs calciques servant en dernier ressort de liant aux particules et métaux lourds dans les cendres volantes. Ce type de résidus sera composé d'agglomérats calciques, d'alumino-silicates (Guerin, 2000) ; les métaux lourds seront, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques propres et de celles du milieu, soit adsorbés à leur surface, soit intégrés à la structure interne de ces composés, soit les deux.

L'incinération est un moyen de traiter les déchets ménagers par la destruction de la matière organique qu'ils contiennent mais elles entraînent la formation d'autres déchets très concentrés en éléments toxiques. Voyons maintenant quelles sont les conséquences des émissions atmosphériques de telles installations sur l'environnement et les moyens dont nous disposons pour les repérer dans l'air ambiant.

IV. Influence des émissions particulières atmosphériques des incinérateurs d'ordures ménagères sur l'environnement et techniques d'identification de ces émissions dans le milieu ambiant.

IV.1. Etudes d'impact

Ces études d'impact sont réalisées selon un schéma bien précis depuis peu en France (Marcel et al., 2000) et à l'étranger (EPA, 1987). Karg et al., en 2000, synthétisent les différentes étapes suivant la figure n°I-6.

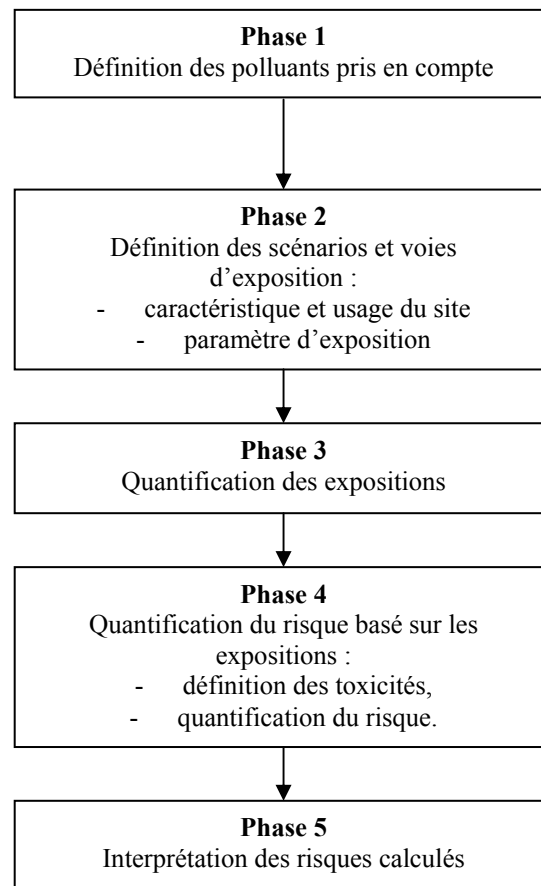


Figure n°I-6 : Schéma explicatif de l'évaluation des risques sanitaires (Karg et al., 2000)

Outre le fait de déterminer les niveaux de concentration des polluants ciblés, il est nécessaire pour cerner la totalité du potentiel toxique du contaminant de prendre en compte ses caractéristiques physico-chimiques et ses modes de dépôt et ce sur chacun des sites (Levin et al., 1991). De plus un historique du site devra être établi afin de connaître les industries ayant pu être implantées dans le passé.

Dempsey et Oppelt estiment que le procédé de décomposition thermique via une oxydation à haute température n'entraîne pas de risque élevé pour la santé humaine si la voie de contamination est l'inhalation (Dempsey et Oppelt, 1993). En France, les études d'impact menées, comme celle de Brest en 1990 qui est une étude préliminaire en vue de l'implantation d'une UIOM en périphérie de la ville, ont montré que ce type d'installation n'avait qu'une faible incidence sur les niveaux de concentration en métaux lourds dans les particules en suspension et de SO₂ par rapport à des teneurs rencontrées dans d'autres agglomérations françaises (Thymen et al., 1990). Cependant, la méthode utilisée est une simulation des retombées des polluants émis par l'incinérateur et ne prétend en rien reconstituer les valeurs exactes des concentrations en polluants mais donne une estimation raisonnable. A ce propos Karg et al. estime que les mesures in situ doivent être privilégiées ce qui n'exclue en rien

l'utilisation de la modélisation pour cerner les endroits à forte exposition (Karg et al., 2000). D'autres travaux, se basant à la fois sur la modélisation de la diffusion du panache des usines et sur des mesures in situ, peuvent être cités comme ceux de Boudet et al., en 1995, qui ont évalué le risque sanitaire lié à l'inhalation (mode de d'exposition considéré comme le plus probable) de l'UIOM moderne de Grenoble ; ceux d'Alain Person et al. sur l'évaluation de l'influence de trois incinérateurs de la banlieue parisienne par détermination d'un traceur en tenant compte des conditions météorologiques. Les conclusions de ces travaux sont :

- l'usine d'incinération d'ordures ménagères a un impact faible sur la population (par inhalation) et son proche environnement en ce qui concerne le benzène, le trichloroéthane, le cadmium et le nickel (Boudet et al., 1999);
- les conclusions de cette étude ne sont pas transposables à un autre site car les conditions de vie et l'agencement du territoire sont propres au site d'étude (Boudet et al., 1999) ;
- les conditions météorologiques jouent un rôle important dans la localisation et la dispersion de la pollution gazeuse et métallique notamment pour le zinc et le cadmium (Person et al., 1995).

L'influence des UIOM sur la santé publique (par inhalation) est faible d'après les études citées ci-dessus. Eikman en 1994 confirme ce fait, par contre, il met en garde et estime qu'une attention particulière devrait être portée sur la pollution des sols. En effet, une contamination des sols entraîne la contamination de toute la chaîne alimentaire. Il estime ainsi que la prise orale par ingestion d'aliments est plus risquée pour les populations que l'inhalation (Eikmann, 1994). Levin et al. confirment cette hypothèse dans leur étude comparative sur l'évaluation du risque lié aux UIOM (Levin et al., 1991) ainsi que Gochfeld (Gochfeld, 1995). Pour appuyer ces affirmations, Collett et al. (1998) ont mis en évidence une contamination légère des sols en plomb entre 11 et 82 mg / kg à proximité d'une UIOM. Par contre, en ce qui concerne les concentrations en cadmium dans les sols, les teneurs restent inchangées et l'impact sur les végétaux est inexistant (Collett et al., 1998; Llobet et al., 1999). Les conclusions de Loppi (Loppi et al., 2000) montrent :

- l'existence d'une décroissance exponentielle en fonction de la distance à l'incinérateur des concentrations en métaux lourds dans le lichen ;
- les concentrations de certains métaux lourds comme l'aluminium, le fer, le mercure, cuivre et plomb sont faibles dans du lichen « Epiphytique » alors que les concentrations en cadmium, zinc et chrome sont importantes ;

- le mercure, très volatile, subit une dispersion plus importante alors que le cadmium, le zinc et le chrome qui se trouvent sous forme de particules ultra-fines ont un impact environnemental plus important.

Toutes ces études d'impact des rejets métalliques des UIOM sur leur environnement montrent qu'ils ont des conséquences limitées pour la santé humaine du point de vue de l'inhalation et quelles sont plus importantes en ce qui concerne l'ingestion et contamination des sols. Cependant elles montrent aussi qu'il est difficile de faire un état des lieux. Malgré un effort réalisé pour uniformiser les études d'impact, les conclusions de celles-ci restent propres à chaque site. En effet chacune de ces études possèdent ses propres particularités, certaines ne prennent en compte que le risque lié à l'inhalation des aérosols, d'autres utilisent des données issues de modélisation de diffusion de panache sans prendre en compte les mesures in situ. Il ressort de tous ces travaux que les mesures environnementales in situ sont essentielles à la bonne évaluation du risque. Les caractéristiques physiques (relief, zone urbaine, rurale ou peri-urbaine etc) et les polluants ciblés sont à définir avec précision ; les conditions météorologiques locales influencent la dilution et les retombées des rejets atmosphériques. Ainsi, même si le schéma global suivi lors des études d'impact reste le même, les caractéristiques physiques et environnementales locales sont intrinsèques aux sites d'étude et les conclusions avancées pour une zone ne seront pas extrapolables à un autre endroit.

IV.2. Méthodes d'identification et de traçage des sources dans l'air ambiant

IV.2.1. Caractérisation physico-chimique

Plusieurs méthodes utilisant les caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds permettent d'identifier les sources de pollution et d'évaluer leur influence. Les concentrations brutes élémentaires dans les particules atmosphériques peuvent être une première approche surtout si elles sont couplées à des observations météorologiques, au calcul de facteurs d'enrichissement ou de coefficients de corrélation ou à l'utilisation d'analyses statistiques telles que les analyses factorielles. La spéciation des métaux est une méthode permettant d'obtenir des informations complémentaires sur ces sources en terme de mobilité des éléments, de détermination de la structure cristallographique et de l'environnement atomique des éléments etc. Il en existe d'autres comme par exemple la mise en relation de paramètres

morphologiques des particules avec leur composition chimique cependant seules les deux premières seront présentées dans ce paragraphe car elles ont été utilisées dans cette étude.

IV.2.1.1. Concentrations brutes

Les concentrations élémentaires brutes dans les particules atmosphériques permettent d'établir un état des lieux de la contamination de l'air ambiant par les sources d'émission locales. Seules, elles ne suffisent pas à définir les sources et à évaluer leur contribution, une connaissance au préalable des sources potentielles influençant la zone d'étude est nécessaire (afin de connaître les composés susceptibles d'être rencontrés dans l'air ambiant) ainsi que l'utilisation d'autres données telles que les conditions météorologiques, direction et vitesse de vent, les données d'émissions (échantillons prélevés à la source), etc. Les conditions météorologiques permettent de comparer les niveaux de concentrations des polluants sous le vent des usines ciblées avec ceux durant un régime de vent contraire. Ainsi, Person a estimé que le potassium, le sodium, le chlore, l'aluminium, le silicium et le fer ne sont pas de bons traceurs car ils sont principalement issus de l'érosion des sols et des aérosols marins (Person et al., 1995). Par contre il observe une augmentation des concentrations notamment en cadmium et zinc lorsque les panaches des usines sont sous les vents dominants. De plus de nombreuses études ont montré l'importance des conditions météorologiques dans la dilution des panaches ou la dispersion des contaminants (Ziomas et al., 1995; Cheng et Lam, 1998; Sanchez-Ccoyllo et Andrade, 2002).

En ce qui concerne les données d'émissions, Hu et al. font une comparaison entre les profils en métaux autour de l'incinérateur et le profil élémentaire des poussières de cheminée. Les résultats montrent que les profils élémentaires prélevés sur des sites autour de l'UIOM sont identiques à celui des poussières de cheminée indiquant une forte influence des émissions de l'UIOM sur la plupart des sites de prélèvement (Hu et al., 2003).

Il est également possible d'utiliser les concentrations élémentaires brutes comme matériel de base aux calculs de facteur d'enrichissement ou de coefficients de corrélation ou pour la réalisation de traitements statistiques telles les analyses factorielles. Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport à un élément d'origine principalement crustal (provenant de la croûte terrestre) tel que l'aluminium, le silicium ou le titane renseignent sur un enrichissement anthropique si celui-ci est supérieur à 1. Ainsi, Greenberg et al. ont comparé les facteurs d'enrichissement des aérosols de Washington à ceux d'une UIOM et concluent que le vanadium, le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, l'arsenic, le sélénium, le

brome et l'iode n'avaient pas pour source majeure une UIOM. Par contre le sodium, le zinc, le cadmium, l'antimoine, le plomb, le chlore et l'étain pouvaient avoir comme source principale une UIOM (Greenberg et al., 1978). L'étude de Koblantz sur le facteur d'enrichissement conclue simplement au fait que le manganèse, le baryum et le calcium ont une origine principalement crustale (Koblantz et al., 1997).

Le calcul des coefficients de corrélation et/ou l'application d'analyses factorielles permettent de dégager des groupements de métaux ayant des évolutions similaires au cours du temps, l'hypothèse de départ étant que des éléments émis par une même source seront émis en proportions constantes et évolueront de la même façon. Ces groupes d'éléments seront représentatifs d'une source notamment le groupe vanadium-nickel signe la source « combustion de fuel » ; le groupe sodium-chlore-magnésium signe les aérosols marins ; en absence d'industrie métallurgique l'association fer-manganèse représente du ré-envol de sol. Les études concernant les UIOM ont montré que les éléments ou groupements élémentaires signant principalement les UIOM sont souvent :

- le cadmium qui est présenté comme un traceur de la source UIOM pour Hu et al. (Hu et al., 2003). Ils indiquent également dans leur étude que les concentrations en magnésium, titane, vanadium, chrome, manganèse, cobalt, nickel, arsenic et mercure sont très influencées par les émissions de l'UIOM ;
- le zinc, l'antimoine, le cuivre, le cadmium et le mercure (Morawska et Zhang, 2002) ;

Le problème avec ce type d'analyse est qu'il faut avoir une bonne connaissance des sources en présence car un même groupement peut caractériser différentes sources de combustion. Il est donc souvent nécessaire de combiner diverses techniques et de faire intervenir également des paramètres propres aux particules tels que leur granulométrie. En effet, il s'agit d'un paramètre qui conditionne la formation et le devenir de la particule dans l'environnement, apportant ainsi des informations sur son origine.

IV.2.1.2. Spéciation des métaux

La spéciation chimique est définie comme la détermination des concentrations des différentes formes chimiques d'un élément qui réunies, donnent la concentration totale (Florence, 1986). En effet, elle permet d'évaluer la répartition des métaux dans des fractions chimiques définissant leur degré de mobilité telles que la fraction disponible, carbonatée,

réductible ou résiduelle. Ainsi, cette sélectivité chimique permet de comprendre le comportement à moyen et long terme de l'élément étudié dans l'environnement et d'évaluer son impact sur l'environnement. Cette méthode a souvent été employée dans les sols mais elle est adaptable aux particules atmosphériques comme le montrent les études réalisées par Clevenger et al., en 1991 et Fernandez et al., en 2000 :

- Clevenger et al. ont utilisé une méthode d'extraction séquentielle avec succès afin de déterminer sous quelle forme chimique se trouve le plomb dans les particules atmosphériques près d'une fonderie dans le but de connaître les caractéristiques chimiques de chaque source de contamination potentielle de cette usine (Clevenger et al., 1991) ;
- Pour Fernandez et al., la spéciation est une manière de déterminer la réelle activité du métal dans l'environnement. Ils réalisent une analyse factorielle à partir des résultats d'extractions séquentielles faites sur des particules atmosphériques afin de déterminer le degré de toxicité des particules. Ainsi, les sources de pollution sont mieux cernées (Fernandez et al., 2000).

Les méthodes de spéciation physique peuvent également contribuer à la caractérisation des sources et à leur identification dans les particules atmosphériques. Pour cela, il existe beaucoup de technique de microscopie, spectroscopie et spectrométrie, de diffraction des rayons X etc. Dans notre étude, nous avons testé sur nos échantillons de particules atmosphériques une méthode qui est la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS). Il s'agit à notre connaissance d'une première mondiale sur ce type d'échantillon. Cette technique va permettre la détermination de l'environnement atomique du zinc et du plomb et de leur structure cristallographique. Il s'agit d'une première approche de faisabilité de la technique.

IV.2.2. Isotopie du plomb

L'outil isotopique a souvent été utilisé pour tracer les sources de pollution en permettant d'évaluer l'importance relative de chacune d'elle grâce à leur signature spécifique dans la matière particulaire en suspension. De plus, comme le soulignent de nombreuses études, les concentrations en plomb des retombées atmosphériques déclinent depuis les années 70 aux Etats-Unis et depuis les années 90 en France et en Europe du fait du retrait du plomb des essences. Ainsi, d'autres sources industrielles ou naturelles peuvent être identifiées en

utilisant les rapports isotopiques (Helmers et al., 1995; Alleman, 1997). De nombreuses études notamment celles réalisées dans le Nord de la France montrent qu'il est possible de mettre en évidence les différentes sources polluantes grâce à l'isotopie du plomb (Monna et al., 1997; Deboudt et al., 1999; Véron et al., 1999; Flament et al., 2002). En ce qui concerne la détermination de la source incinération grâce aux rapports isotopiques du plomb, deux études montrent qu'il s'agit d'un outil pertinent. D'une part, celle de Chiaradia et Cupelin (2000) à Genève qui montre que 65% du plomb total émis dans l'air ambiant provient de l'incinération d'ordures ménagères (Chiaradia et Cupelin, 2000). D'autre part, Sakata et al. ont utilisé les rapports isotopiques du plomb dans les mêmes buts, c'est à dire connaître la part de l'incinération d'ordures ménagères dans la qualité de l'air, et ont prouvé qu'au Japon, la source majeure de plomb atmosphérique était l'incinération des déchets (Sakata et al., 2000).

Cette technique semble être une méthode à tester pour le repérage dans l'air ambiant et l'estimation de la contribution de l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Toulon à la qualité de l'air .

IV.2.3. Modèles de recherche de sources

La pollution atmosphérique engendrée par les industries dans les zones urbaines est souvent associée à tort aux panaches de fumée de vapeur d'eau qui sortent des cheminées. Il est difficile de la matérialiser car les polluants se dispersent sur une large zone et seule la pollution globale est visible au-dessus des zones urbaines et industrielles par la présence d'un brouillard brunâtre.

Différents modèles d'émission, de diffusion de panache, de reconstitution des conditions atmosphériques sont utilisés pour estimer la contribution de sources d'émission spécifiques à la qualité de l'air ambiant. On peut distinguer les modèles conceptuels, les modèles d'émission, les modèles météorologiques, les modèles chimiques, les modèles de dispersion et les modèles récepteurs. Leurs différences résident dans les paramètres d'entrée et les théories déterministe ou statistique sur lesquelles ils s'appuient.

Les modèles conceptuels décrivent les processus physiques et chimiques qui affectent les émissions, le transport et la transformation des traceurs. Ces modèles identifient donc les sources en présence, leur zone d'influence, le transport, les conditions météorologiques qui affectent ce transport , la dispersion et les transformations. Ils peuvent être utilisés pour guider l'implantation des sites de mesures, le temps d'échantillonnage et les espèces à analyser.

Les modèles d'émission estiment les taux d'émission temporels et spatiales en se basant sur l'activité des industries, les taux d'émission par unité d'activité et la météorologie (EPA, 1996). Ils sont utilisés pour réaliser des inventaires d'émission et sont la base des stratégies de contrôle.

Les modèles météorologiques décrivent le transport, la dispersion, le mélange vertical et le taux d'humidité dans le temps et l'espace en se basant sur la physique atmosphérique et sur les équations de base de conservation et de transfert d'énergie et de quantité de mouvement. Ce type de modèle peut être couplé à d'autres méthodes d'identification de sources afin de déterminer les provenances des sources de contamination.

Les modèles chimiques décrivent les transformations des gaz et particules directement émis en aérosols secondaires. Ils estiment l'équilibre entre les gaz et les particules pour les espèces volatiles. Ces modèles ont été développés pour estimer la formation photochimique de l'ozone, des sulfates, nitrates et particules organiques dans l'air clair mais aussi des sulfates et des nitrates dans le brouillard et les nuages (Seinfeld et Pandis, 1998). Ils décrivent également l'équilibre des aérosols inorganiques et organiques. Ces modèles sont efficaces pour l'ozone et les particules inorganiques mais ils le sont moins pour les particules organiques et les gaz.

Les modèles de dispersion utilisent les résultats des modèles d'émission, météorologiques et chimiques pour estimer les concentrations mesurées aux sites récepteurs. Ils incluent des simulations mathématiques de transport, de dispersion, de mélange vertical, de déposition et de transformations chimiques. Le plus commun des modèles de dispersion est le modèle gaussien (Freeman et al., 1986; Schulze, 1990; Schwede et Paumier, 1997). Ces modèles sont souvent utilisés pour caractériser les effets des émissions de sources canalisées comme les cheminées industrielles.

Les modèles récepteurs déduisent les contributions de différentes sources d'émission ou de leurs traceurs à partir de mesures environnementales diverses échantillonnées sur un ou plusieurs sites récepteurs (Cooper et Watson, 1980; Watson, 1984; Javitz et al., 1988). Ces modèles sont basés sur les mêmes principes que les modèles de dispersion. Ils incluent le modèle de balance chimique des masse (CMB), l'analyse factorielle, les fonctions orthogonales empiriques, les régressions linéaires multiples, les facteurs d'enrichissement, les

réseaux de neurones, les analyses en cluster, les transformées de Fourier de série temporelle, et encore un nombre important de méthodes multivariées telles UNMIX et la Positive Matrix Factorization (PMF) (Johnson, 2002). Beaucoup d'études réalisées sur les aérosols urbains et utilisant les modèles récepteurs de recherche de source ont permis de repérer et de caractériser la source UIOM par des traceurs ou groupement de métaux du type : Pb, Zn, Cd, K, Cu, Sb (Mamane et Dzubay, 1988; Usero et al., 1988; Dzubay et Mamane, 1989; Ferrer et Perez, 1990; Chen et al., 2001; Park, 2001; Park et al., 2001; Song et al., 2001; Gao et al., 2002). Ces études montrent que la contribution des incinérateurs à la qualité de l'air ambiant est variable d'un site à l'autre.

CONCLUSION GENERALE

Ce chapitre a permis d'appréhender les problèmes environnementaux et sanitaires liés aux émissions particulières de métaux lourds par les incinérateurs d'ordures ménagères dans l'air ambiant afin de justifier leur choix dans notre étude. Bien que les usines d'incinération d'ordures ménagères soient une source d'émissions parmi d'autres, dans le contexte de la zone d'étude de Toulon, elle constitue la seule source industrielle répertoriée. Il est alors apparu intéressant aux collectivités locales d'identifier la source UIOM de Toulon au sein du milieu ambiant et d'estimer sa contribution à la qualité de l'air. Car l'incinération bien qu'efficace dans la réduction de la masse et du volume des déchets n'en reste pas moins une source importante de composés toxiques pour l'environnement et les Hommes.

L'étude bibliographie réalisée sur les principes de fonctionnement des UIOM et sur les processus de formation des particules et le devenir des métaux lourds au sein du procédé d'incinération permet de mieux cerner les composés susceptibles d'être émis et retrouvés dans les particules atmosphériques prélevées dans l'air ambiant.

Enfin, une revue bibliographique des différentes techniques utilisées dans ce travail pour l'identification, la caractérisation, l'estimation des contributions et le suivi de cette source a été réalisée afin de faire le point des connaissances à propos des UIOM en particulier.

Ce chapitre a permis de mettre en avant des principes de base qui serviront de fondement à notre étude afin de répondre aux problèmes d'identification, de caractérisation, d'estimation des contributions et de suivi de la source UIOM à partir des particules atmosphériques collectées dans l'air ambiant. En effet, il a été établi que les résultats trouvés

lors d'une étude similaire ne sont pas nécessairement transposables d'un site à l'autre. En effet outre les caractéristiques intrinsèques liées à la caractérisation physico-chimique des particules atmosphériques que sont la granulométrie et la composition chimique, il est indispensable de leur associer des paramètres externes que sont :

- les observations météorologiques ;
- le relief ;
- la situation géographique ;
- l'utilisation au préalable de modèle de dispersion ;
- la connaissance à priori du système : inventaire des sources en présence, données d'émissions ;

Les bases de l'étude étant établies, le chapitre suivant expose les procédures expérimentales mise en place pour répondre à notre problématique.

- ADEME, 2000. Les déchets des ménages : "des traitements sur mesure" pour chaque catégorie de déchets, 2004. ADEME, Paris, 16 pp.
- Airfobep, 1998. Problématique régionale de la qualité de l'air, Airfobep, Martigues.
- Alleman, L., 1997. Apports des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique Nord, Université de St Jérôme, Aix-Marseille III, Marseille, 244 pp.
- Baize, D., 1997. un point sur... Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Un point sur... Paris, 408 pp.
- Bannery, F., 1997. Les apports atmosphériques particuliers en Arles : Relation avec la sulfatation des matériaux. Chimie de la pollution atmosphérique Thesis, Paris XII Val de Marne, Paris, 232 pp.
- Barton, R.G., Clark, W.D. et Seeker, W.R., 1990. Fate of metal in waste combustion systems. Combust. Sci. Tech., 74: 327-342.
- Belevi, H. et Langmeier, M., 2000. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator. 2. Laboratory experiments. Environmental Science and Technology, 34(12): 2507-2512.
- Belevi, H. et Moench, H., 2000. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator. 1. Fields studies. Environmental Science and Technology, 34(12): 2501-2506.
- Berger, A., 1992. Le climat de la Terre. Un passé pour quel avenir ?, Bruxelles, 479 pp.
- Bernard, A. et Lauwerys, R., 1986. Cadmium in human population. Experientia, 50 (suppl.): 114-123.
- Bicocchi, S., 1998. Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de destruction thermique des déchets., 1. Lavoisier Tech et Doc, Paris, 182 pp.
- Blum, W., 1990. Pollution des sols par métaux lourds. Conseil de l'Europe, men 6(90): 4.
- Boudene, C., 1993. Ces métaux lourds en question. Pollution Atmosphérique, 139: 59-62.
- Boudet, C., Zmirou, D., Laffond, M., Balducci, F. et Benoit-Guyod, J.L., 1999. Health risk assessment of modern municipal waste incinerator. Risk Analysis, 19(6): 1215-1222.
- Boulaud, D., Bricard, J. et Madelaine, G., 1978. Aerosol growth kinetics during SO₂ oxidation. Atmospheric Environment, 12: 1-3.
- Bouscaren, B., 1988. In: A. Brown, Evemy, P. and Ferrero, G. L. (eds.) (Editor), Energy recovery though waste combustion.
- Brunner, P., 1988. Approche global des problèmes d'environnement liés à l'incinération d'ordures ménagères. Pollution Atmosphérique: 301-308.
- Buekens, A. et Patrick, P.K., 1985. Incineration. In: M.J. Suess (Editor), Solid waste management ; Selected Topics. World Health Organization, Copenhagen.
- Buekens, A. et Schoeters, J., 1984. Thermal methods in waste disposal. 1011/B721/83/B, EEC, Brussels.
- Cahill, C.A. et Newland, L.W., 1982. Journal of Environmental Analitical Chemistry, 11: 227.
- Cahill, T.A., 1995. Compositional analysis of atmospheric aerosols. Chemical Analysis Series, 133: 467-476.
- Chen, J.C., Wey, M.Y. et Lin, Y.C., 1998. The absorption of heavy metals by different sorbents under various incineration conditions. Chemosphère, 37(13): 2617-2625.
- Chen, K.-S., Lin, C.F. et Chou, Y.-M., 2001. Determination of source comtributions to ambient PM_{2.5} in Kaohsiung, Taiwan, using receptor model. Journal of Air & Waste Management Association, 51: 489-498.
- Cheng, S.Q. et Lam, K.C., 1998. An analysis of winds affecting air pollution concentrations in Hong Kong. Atmospheric Environment, 32(14-15): 2559-2567.

- Chester, R., Nimmo, M. et Keyse, S., 1996. The influence of saharan and middle eastern desert-derived dust on the trace metal composition of mediterranean aerosols and rainwaters : an overview. The impact of desert dust across the Mediterranean. Kluwer Academic Publi.: 253-273.
- Chiaradia, M. et Cupelin, F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland) : comparison anthropogenic versus natural processes. *Atmospheric Environment*, 34: 959-971.
- Chovil, A., Sutherland, R.B. et Halliday, M., 1981. Respiratory cancer in a cohort of nickel sinter plant workers. *Br. J. Ind. Med.*, 38: 327-333.
- Clevenger, T.E., Saiwan, C. et Koirtiyohann, S.R., 1991. Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of lead smelter. *Environment Science and Technology*, 25(6): 1128-1133.
- Colbeck, I., 1995. Particle emission from outdoor and indoor sources. In: K.e. Samara (Editor), *Airborne particulate matter*, pp. 1-34.
- Collett, R.S., Oduyemi, K. et Lill, D.E., 1998. An investigation of environmental levels of cadmium and lead in airborne matter and surface soils within the locality of a municipal waste incinerator. *The Science of the Total Environment*, 209: 157-167.
- Commission des Communautés Européennes, 1997. Proposition de directive du conseil relative à des valeurs pour l'anhydride sulfureux, les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant. 73.
- Cooper, J.A. et Watson, J.G., 1980. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *JAPCA*, 30: 1116-1125.
- Datta, D.V., 1976. Arsenic and non-cirrhotic portal hypertension. *Lancet*, 1: 433.
- Davidson, C.I., Jaffrezo, J.-L., Mosher, B.W., Dibb, J.E., Borys, R.D., Bodhaine, B.A., Rasmussen, R.A., Boutron, C.F., Gurlach, U. et Cachier, H., 1993. Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland--I. Seasonal variations. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(17-18 SU -): 2709-2722.
- Davis, S.B., Gale, T.K., Wendt, J.O.L. et Linak, W.P., 1998. 27th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1785-1791.
- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Mennessier, J.P. et Maquighen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment*, 236: 57-74.
- Dempsey, C.R. et Oppelt, E.T., 1993. Incineration of hazardous waste : A critical review update. *Journal of Air Waste Manage Association*, 43: 25-73.
- Dhargalkar, P.H. et Goldbach, K., 1989. Control of heavy metal emissions from waste incinerator. In: J.M. Pacyna, Ottar, B. (eds.) (Editor), *Control and fate of atmospheric trace metals*, pp. 33-45.
- Doll, R., Mathews, J.D. et Morgan, L.G., 1977. Cancers of lung and nasal sinuses in nickel workers. A reassessment of the period of risk. *Br. J. Ind. Med.*, 34: 102-105.
- Dulac, F., 2002. Aérosols et climat, Lettre n°14 Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC). CNRS.
- Dzubay, T.G. et Mamane, Y., 1989. Use of electron microscopy data in receptor models for PM-10. *Atmospheric Environment*, 23(2): 467-476.
- Eikmann, T., 1994. Environmental toxicological assessment of emission from waste incinerators. *Fresenius Environmental Bulletin*, 3: 244-249.
- EPA, E.P.A., 1984a. Health assessment document for inorganic arsenic. EPA600/8-83-021F, Research Triangle park, NC : Environment Protection Agency.
- EPA, E.P.A., 1987. Municipal waste combustion study : assessment of health risks associated with municipal waste combustors emissions. EPA/530-SW-87-021g, Office of Solid Waste, U. S. EPA, Washington, DC.

- EPA, E.P.A., 1987b. Risk assessment forum. Special report on ingested inorganic arsenic : Skin cancer; nutritional essentiality. EPA/625/3-87/013, EPA.
- EPA, U.S., 1996. Air quality criteria for particulate matter. EPA/600/P-95/001abcF, U.S. E.P.A., Research Triangle Park, NC.
- Evans, J. et Williams, P.T., 2000. Heavy metal adsorption onto flyash in waste incineration flue gases. *Trans IChemE*, 78(B): 40-46.
- Fernandjan, J., 1982. Etude de la modélisation du comportement des aérosols solides dans une enceinte. Rapport CEA R5151, CEA, Paris.
- Fernandez, A.J., Ternero, M., Barragan, F.J. et Jimenez, J.C., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science*, 2(2 SU -): 123-136.
- Fernandez, M.A., Martinez, L., Segarra, M., Garcia, J.C. et Espiell, F., 1992. Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environment Science and Technology*, 26: 1040-1047.
- Ferrer, N. et Perez, J.J., 1990. Determination of sources of atmospheric aerosol in the neighborhood of Barcelona based on receptor models. *Atmospheric Environment*, 24B(1): 181-184.
- Flament, P., Bertho, M.L., Deboudt, K., Veron, A. et Puskaric, E., 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon Pb-206 Pb-207 ratios. *Science of the Total Environment*, 296(1-3): 35-57.
- Florence, T.M., 1986. Electrochemical approaches to trace element speciation in water: a review. *Analyst*, 111(5): 489-505.
- Fontelle, J.P., Chang, J.P., Allemand, N., Audoux, N., Beguier, S., Druart, A., Duval, L. et Sambat, S., 2002. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France - Séries sectorielles et analyses étendues. CITEPA 493/convention MATE 26/ 2001, CITEPA, Paris.
- Freeman, D.L., Egami, R.T., Robinson, N.F. et Watson, J.G., 1986. A method for propagating measurements uncertainties through dispersion models. *JAPCA*, 36: 246-253.
- Friedlander, S.K., 1978. A review of dynamics of sulfate containing aerosol. *Atmospheric Environment*, 12: 1-3.
- Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherell, R.M., Gigliotti, C.L., Van Ry, D.A., Glenn, T.R. et Eisenreich, S.J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 36: 1077-1086.
- Gochfeld, M., 1995. Incineration : Health and environmental consequences. *The Mount Sinai Journal of Medicine*, 62(5): 365-374.
- Greenberg, R.R., Zoller, W.H. et Gordon, G.E., 1978. Composition and size distributions of particles in refuse incineration. *Environmental Science and Technology*, 12(5): 566-573.
- Guerin, L., 2000. Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration des tests en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Thèse de doctorat Thesis, Université de Toulon et du Var, Toulon, 217 pp.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J. et Keyse, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research Part II - Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4): 655-674.
- Hamamoto, E., 1955. Infant arsenic poisoning by powdered milk. *Jap. Med. J.*, 1649: 2-12.
- Helmers, E., Wilk, G. et Wippler, K., 1995. Lead in the urban environment studying the strong decline in Germany. *Chemosphere*, 30(1): 89-101.

- Hidy, G.M., 1984. Aerosols. An industrial and environmental science.
- Hindmarsh, J.T. et Mc Curdy, R.F., 1986. Clinical and environmental aspects of arsenic toxicity. *CRC Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.*, 23: 315-347.
- Hu, C.-W., Chao, M.-R., Wu, K.-Y., Chan-Chien, G.-P., Lee, W.-J., Chang, L.W. et Lee, W.-S., 2003. Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 37: 2845-2852.
- IARC, 1993. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans : Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry, World Health Organization International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- INSERM, 1999. Expertise collective : "Plomb dans l'environnement : quels risques pour la santé, INSERM.
- Irwin, R.J., Van Mouwerik, M., Stevens, L., Dubler Seese, M. et Basham, W., 1997. Environmental contaminants encyclopedia zinc entry, National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch, Fort Collins.
- Jaenicke, R., 1984. Our knowledge about the atmospheric aerosol. In: S.M.d. Hongrie (Editor), 11th int. Conf. on Atmospheric Aerosol, Condensation and Ice Nuclei, Budapest, pp. 99-107.
- Javitz, H.S., Watson, J.G., Guertin, J.P. et Muller, P.K., 1988. Results of a receptor modeling feasibility study. *JAPCA*, 38: 661-661.
- Johnson, G., Ehrlich, R., 2002. State of art report on multivariate chemometrics methods in environmental forensics. *Environmental Forensics*, 3: 59-79.
- Karg, F., Huglo, C., Coupé, J. et Debakre, G., 2000. Evaluation détaillée des risques pour la santé dans les études d'impact et sur des sites pollués. Réalisation technique et scientifique approche juridique. *Déchets - Sciences et Techniques*, 19: 23-36.
- Kazantzis, G. et Blanks, R.G., 1992. A mortality study of cadmium exposed workers. In: M.E. Cook, Hiscock, S. A., Morrow, H., Volpe, R.A., eds. (Editor), Seventh International Cadmium Conference. Cadmium Association / Cadmium Council, New Orleans, pp. 150-157.
- Klein, D.H., Andren, A.W., Carter, J.A., Emery, J.F., Feldman, C., Fulkerson, W., Lyon, W.S., Ogle, J.C., Talmi, Y., Van Hook, R.I. et Bolton, N., 1975. *Environmental Science and Technology*, 9: 973.
- Koblantz, S.M., Teiger, D.G., Kitto, M.E., Dutkiewicz, V.A., Matuszek, J.M. et Husain, L., 1997. Impact assessment of emissions from a municipal waste incinerator. *Environmental Monitoring and Assessment*, 45: 21-42.
- Letourneau, G., 1995. Le plomb un métal très lourd. In: P.d. Québec (Editor), *Ma santé, mon environnement*, Ste Foy, Abitibi-Témiscamingue.
- Levin, A., Fratt, D.B., Leonard, A., Bruins, R.J.F. et Fradkin, L., 1991. Comparative analysis of health risk assessments for municipal waste combustors. *Journal of Air Waste Manage Association*, 41(1): 20-31.
- Llobet, J.M., Granero, S., Schuhmacher, M. et Domingo, J.L., 1999. Temporal variation in metal concentrations in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 71: 63-73.
- Loppi, S., Putorti, E., Pirintsos, S.A. et De Dominicis, V., 2000. Accumulation of heavy metals in epiphytic lichens near a municipal solid waste incinerator (central Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*, 61: 361-371.
- Lucas, P.A., Jariwalla, A.G., Jones, J.H., Gough, J. et Vale, P.T., 1980. Fatal cadmium fume inhalation (Letter to Editor). *Lancet(ii)*: 205.

- Madelaine, G., 1979. Physique et dynamique de l'aérosol atmosphérique, 1st European Symposium : Physico Chemical Behaviour of Atmospheric Polluants CEG, Ispra, pp. 261-267.
- Madelaine, G., 1982. Mesure de l'aérosol troposphérique. In: M.d. l'Environnement (Editor), IV symposium sur la recherche en matière de pollution atmosphérique.
- Magnus, K., Andersen, A. et Hogetveit, A.C., 1982. Cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery in Norway. *Int. J. Cancer*, 30: 681-685.
- Mamane, Y. et Dzubay, T.G., 1988. Fly ash concentrations in Philadelphia aerosol estimated from electron microscopy. *J. Water Air Soil Pollut.*, 37: 389-405.
- Marcel, F., Boudet, C. et Pichard, A., 2000. Référentiel Effets sur la santé liés aux ICPE, INERIS.
- Masseron, R., Gadiou, R. et Delfosse, L., 1997. First International Symposium on Incineration and Flue Gaz Treatment technologies. Scheffield University, Sheffield.
- Maynard, R.L. et Howard, V.C., 1999. Particulate matter. Properties and effects upon health. Bios scientific, 186 pp.
- Meszaros, E., 1981. Atmospheric chemistry. Fundamental aspects., Budapest.
- Ministry of Health, 1954. Mortality and morbidity during the London fog of December 1952. 95, HMSO, Ministry of Health, Londres.
- Miquel, M.G., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'Environnement et la santé. Sénat n°261, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B. et Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom : implications of Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2277-2286.
- Morawska, L. et Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, 49(9 SU -): 1045-1058.
- Morris, J.S., Schmid, M., Newman, S., Scheuer, P.J. et Sherlock, S., 1974. Arsenic and noncirrhotic portal hypertension. *Gastroenterology*, 64: 86-94.
- Morselli, L., Zappoli, S. et Militero, S., 1993. The presence and distribution of heavy metals in municipal solid waste incinerators. *Toxicol. Environ. Chem.*, 37: 139-145.
- Mulholland, J.A. et Sarofim, A.F., 1991. *Environ. Progress.*, 10: 83.
- Nriagu, J.O. et Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- Pacyna, J.M., 1984. Estimation of atmospheric emissions of the trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 18: 41-50.
- Park, E.S., Guttorp, P., Henry, R.C., 2001. Multivariate receptor modeling for temporally correlated data by using MCMC. *Journal of the American Statistical Association*, 96(456): 1171-1183.
- Park, S.S., Bae, M.S. et Kim, Y.J., 2001. Chemical composition and source apportionment of PM2.5 particles in the Sihwa area, Korea. *Journal of Air & Waste Management Association*, 51: 393-405.
- Person, A., Le Moullec, Y. et Gilibert, E., 1995. Evaluation et surveillance de l'impact d'une usine d'incinération d'ordures ménagères en région parisienne. *Pollution Atmosphérique*: 69-81.
- Planchon, F.A.M., Boutron, C.F., Barbante, C., Cozzi, G., Gaspari, V., Wolff, E.W., Ferrari, C.P. et Cescon, P., 2002. Short-term variations in the occurrence of heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920s. *The Science of The Total Environment*, 300(1-3 SU -): 129-142.

- Renoux, A. et Bouland, D., 1998. Les aérosols Physique et Métrologie. Lavoisier, Paris, 301 pp.
- Resuke, W.N., Knight, J.A. et Sunderman, F.W.J., 1987. Reference values for nickel concentrations in human tissue and bile. *Am. J. Ind. Med.*, 11: 419-426.
- Sakata, M., Kurata, M. et Tanaka, N., 2000. Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as a marker element. *Geochemical Journal*, 34: 23-32.
- Sanchez-Ccoyllo, O.R. et Andrade, M.D., 2002. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116(2): 257-263.
- Sax, N.I., 1984. Dangerous properties of industrial materials. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Schulze, R.H., 1990. Dispersion modeling using personal computers. *Atmospheric Environment*, 24(A): 2051-2057.
- Schwede, D.B. et Paumier, J.O., 1997. Sensitivity of industrial source complex model to input deposition parameters. *J. Appl. Meteorol.*, 36: 1096-1106.
- Seeker, W.R., 1990. Waste combustion. In: T.C. Institute (Editor), 23th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, pp. 867-885.
- Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Shigematsu, I., Kitamaru, S., Takeuchi, J., Minowa, M., Nagai, M., Usui, T. et Fukushima, M., 1981. A retrospective mortality study on cadmium-exposed populations in Japan. In: D.e.V. Wilson, R. A., eds. (Editor), Proceedings of the Third International Cadmium Conference. Cadmium Association/Cadmium Council, Miami, pp. 115-118.
- Song, X.-H., Polissar, A.V. et Hopke, P.K., 2001. Sources of fine particle composition in the northeastern US. *Atmospheric environment*, 35: 5277-5286.
- Tamashiro, H., Arakaki, M., Futatsuka, M. et Lee, E.S., 1986. Methylmercury exposure and mortality in southern Japan : a close look at causes of death. *J. Epidemiol. Community Health*, 40: 181-185.
- Thymen, G., Foll, A., Henaf, P. et Laizne, J.P., 1990. Impact sur l'environnement d'une usine de traitement de déchets urbains : cas de l'UIOM de Brest. *Pollut. Atmos.*, 126: 153-156.
- Tipton, I.H. et Cook, M.J., 1963. Trace elements in human tissue. Part II. Adult subjects from the United States. *Health Physics*, 9: 103-145.
- Torjussen, W. et Andersen, I., 1979. Nickel concentrations in nasal mucosa, plasma and urine in active and retired nickel workers. *Ann. Clin. Lab. Sci.*, 9: 289-298.
- Tseng, W.P., 1977. Effects and dose-response relationship of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. *Environ. Health Perspect.*, 19: 109-119.
- Uberoi, M. et Shadman, F., 1991. *Environment Science and Technology*, 25: 1285-1289.
- Usero, J., Rosa, F., Ternero, M. et Gracia, I., 1988. A determination of sources in the Seville urban aerosol. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 33: 233-244.
- Vainio, H. et Sorsa, M., 1981. Chromosome aberrations and their relevance to metal carcinogenesis. *Environment Health Perspectives*, 40: 173-180.
- Vallee, B.L., Ulmer, D.D. et Wacker, W.E.C., 1960. Arsenic toxicology and biochemistry. *Arch. Ind. Health*, 21: 132-151.
- Venugopal, B. et Luckey, T.D., 1978. Metals toxicity in mammals. Plenum Press, New York.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Allemen, L., Flegat, R. et Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33: 3377-3388.

- Wang, K.S., Chiang, K.Y., Lin, S.M., Tsai, C.C. et Sun, C.J., 1999. Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration : study on partitioning characteristics of heavy metal. *Chemosphère*, 38(8): 1833-1849.
- Watson, J.G., 1984. Overview of receptor model principles. *JAPCA*, 34: 619-623.
- Withby, K.T., 1973. On the multimodal nature of atmospheric size distribution, IIIth International Conference on Nucleation, Leningrad, URSS.
- Yaalon, D.H., 1987. Saharan dust and desert loess: effect on surrounding soils. *Journal of African Earth Sciences*, 6(4): 569-571.
- Ziomas, I.C., Melas, D., Zerefos, C.S., Bais, A.F. et Paliatsos, A.G., 1995. Forecasting peak pollutant levels from meteorological variables. *Atmospheric Environment*, 29(24 SU -): 3703-3711.

CHAPITRE II : SITE D'ETUDE, STRATEGIE DE PRELEVEMENT ET METHODE ANALYTIQUE





CHAPITRE II : Site d'étude, stratégie de prélèvement et méthode analytique

Ce chapitre décrit la partie expérimentale de l'étude avec tout d'abord la présentation du site d'étude comprenant un point sur la géographie, l'économie, la météorologie de Toulon et de sa région, une présentation de l'UIOM de Toulon avec l'explication de son fonctionnement et l'évaluation des rejets atmosphériques. La seconde partie de ce chapitre portera sur les campagnes de prélèvement, la stratégie employée pour le choix des sites d'échantillonnage et les procédures de prélèvement. Enfin, la préparation des échantillons et l'analyse élémentaire chimique feront l'objet de la dernière partie.

I. Site d'étude

I.1. Géographie générale

Tous les renseignements généraux sont tirés du PPA (Plan de Protection de l'Atmosphère) du Var 2000 (DRIRE, 2000).

I.1.1. Géographie et population

Le département du Var s'étend sur 5972 km², sa population est de 815469 habitants (INSEE, 1990). En 20 ans, la population varoise a progressé de 40%. La densité de population est inégale, Toulon abritant à elle seule 87% de la population du département.

Le Var appartient au domaine de la Basse Provence où dominent les roches sédimentaires carbonatées. Au nord du département, se trouvent les Gorges du Verdon, les montagnes calcaires et les plateaux à 800 et 1700 m et au sud la Méditerranée. Du nord vers le sud-ouest et englobant la terminaison des montagnes péri-marseillaises (S^{te} Victoire, le massif de l'Etoile et le massif de la S^{te} Baume) se trouve la région moyenne, zone de transition où l'on a des sols caillouteux comme dans la plaine de la Crau. Le littoral se décompose en deux parties :

- la partie à l'ouest composée de calcaire et de reliefs escarpés ;



Carte n°II-2 : Extrait de la Carte IGN de Toulon et sa région.

- la partie à l'est composée de massif siliceux comme ceux des Maures et de l'Esterel (Cf. Annexe A, carte n° II-1).

L'UIOM de Toulon est localisée dans un environnement urbain, côtier avec la présence proche de hauts reliefs (Cf carte n°II-2).

I.1.2. Météorologie

Ce département possède le record d'insolation : près du double de la moyenne française (3000 heures d'ensoleillement sur le littoral). La moyenne du mois le plus froid est de 7°C en janvier et celle du mois le plus chaud est de 22°C en juillet. Au niveau des précipitations, on enregistre 78 jours de pluie par an. Le vent dépasse 16 m/s (soit 60km/h) 113 jours dans l'année.

Le Var présente différentes zones climatiques du fait de la présence de reliefs. En effet le département subit une **influence méditerranéenne** grâce à une mer chaude, ce qui a pour conséquence une température douce en hiver sur une bande de quelques kilomètres mais qui disparaît assez vite à cause des reliefs. **L'influence du Mistral** dessèche le secteur nord-ouest. La force de ce vent est due à l'étranglement et au couloir rectiligne d'accélération que constitue la vallée du Rhône. Le Mistral est souvent associé à un temps sec, ensoleillé et froid. Les vents de sud-est sont moins fréquents mais aussi violents et souvent accompagnés de fortes pluies. Les reliefs entraînent une baisse des températures et une augmentation des précipitations. Sur le littoral ont lieu des phénomènes de brise (brise de mer et brise de terre) dus aux contrastes thermiques entre la terre et la mer. C'est un phénomène diurne qui est amplifié par le Mistral.

D'un point de vue plus local, si on regarde la rose des vents enregistrés à Toulon (La Mitre) il semblerait que l'année 2000 soit une année de référence pour les 10 années précédentes en ce qui concerne les vents, paramètre important dans la localisation des zones sous influence de l'UIOM.

Les vents sont majoritairement des vents d'ouest, nord-ouest (260-320° N) et d'est (60-140° N).

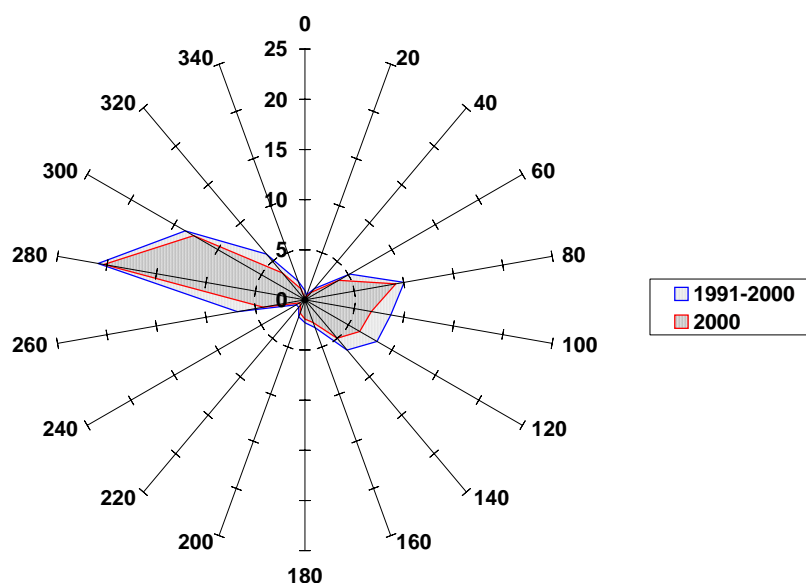


Figure n° II-1 : Rose des vents annuelle – Toulon – La Mitre – MétéoFrance (données 1991 à 2000)

I.1.3. Industries

L'industrie varoise est concentrée pour les trois quarts vers Toulon avec comme plus gros employeur la Direction Générale pour l'Armement (DGA) qui emploie 9000 personnes. Cependant cinq secteurs dominent :

- l'agroalimentaire qui représente 1/3 des entreprises, 12% de l'emploi industriel total ;
- la chimie, parapharmacie et pharmacie 7,5% de l'emploi industriel total ;
- le secteur naval, aéronautique, ferroviaire 1/3 des emplois industriels totaux ;
- le secteur métallurgie, mécanique 11% de l'emploi industriel total ;
- le secteur électrique, électronique 8% de l'emploi industriel total.

La seule installation classée concernée par la TGAP (Taxe Générale pour les Activités Polluantes) est l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Toulon. Non loin de l'UIOM se trouve une usine d'aluminium mais celle-ci n'est pas répertoriée comme source canalisée et lors du recensement réalisé pour la campagne ESCOMPTE, elle n'a pas été prise en compte. Nous adopterons donc la même hypothèse que celle prise lors de la campagne Escompte à savoir que cette source ne contribue pas de façon significative à la qualité de l'air ambiant.

I.2. Usine d'Incinération d'ordures ménagères de Toulon

Le SITTOMAT (Syndicat Intercommunal de Transport et de Traitement des Ordures Ménagères de l'Aire Toulonnaise), syndicat intercommunal qui regroupe dix neuf communes voisines de Toulon, avec environ 450 000 habitants, est le maître d'ouvrage de l'usine d'incinération d'ordures ménagères située dans le quartier de Lagoubran à Toulon. Cette usine possède trois lignes d'incinération dont deux d'une capacité de 12 tonnes de déchets par heure et une d'une capacité de 14 tonnes de déchets par heure ce qui représente une capacité de traitement de 285 000 tonnes de déchets par an. Cette installation valorise l'énergie sous forme de chaleur et d'électricité. Cette énergie est ensuite distribuée sous forme de chaleur et d'électricité par un réseau urbain desservant l'ensemble HLM de la Baucaire. Cette usine est conçue pour fonctionner 24h/24 et 7j/7. Il existe également sur le site une déchetterie afin de récupérer les encombrants.

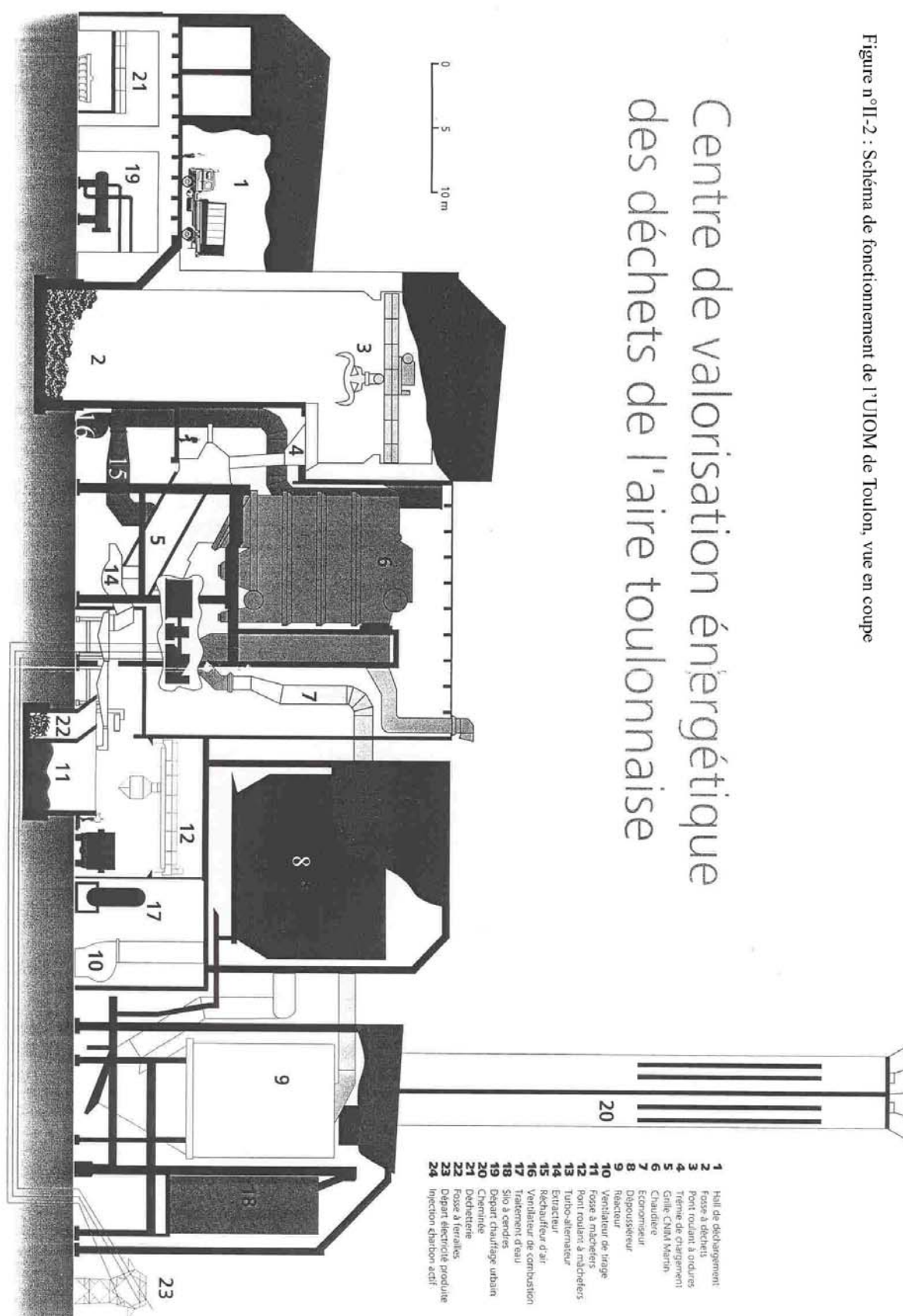
I.2.1. Principe de fonctionnement

La figure n° II-2 représente le principe de fonctionnement de l'UIOM de Toulon.

Une fois les véhicules de collecte (1) pesés à l'entrée du centre, les ordures ménagères sont déversées dans une fosse (2) de capacité de 5600 m³ sous un bâtiment étanche. Les déchets sont ensuite homogénéisés puis chargés dans des trémies d'alimentation des fours. Un vérin poussoir enfourne automatiquement et périodiquement les déchets descendus par la trémie goulotte (4) dans le foyer où règne une température de plus de 1000°C. Les déchets sont mis en contact avec les braises grâce au système de ringardage de la grille CNIM-Martin (5), pour qu'ils s'enflamment en présence d'air soufflé à travers la grille et les déchets. Un brassage des ordures en combustion est réalisé afin de former une couche homogène et de faire remonter en haut de la grille une masse incandescente qui servira de braises aux ordures fraîches. En fin de combustion, les matières inertes, dites mâchefers, tombent dans une bache remplie d'eau (14) pour leur refroidissement. Afin d'empêcher la propagation des poussières et des odeurs à l'extérieur, l'air du hall au-dessus de la fosse est aspiré afin de servir d'air de combustion (16) et pour maintenir la zone en dépression.

Dans la chambre de combustion, les gaz subissent une combustion supplémentaire par injection d'air secondaire au-dessus du foyer et ensuite ils traversent les différents éléments de la chaudière CNIM (6 et 7) dans laquelle ils se refroidissent pour atteindre la température de 170°C. La chaleur cédée par les gaz est utilisée pour produire de la vapeur surchauffée.

Figure n°II-2 : Schéma de fonctionnement de l'UIOM de Toulon, vue en coupe



Une fois sortie de la chaudière, les gaz de combustion subissent un traitement d'épuration suivant un procédé semi-humide par pulvérisation de lait de chaux. Les gaz

pénètrent dans une tour de réaction (9) où ils sont refroidis à 130°C et neutralisés à l'aide de lait de chaux. Seule la troisième ligne d'incinération possède un deuxième dispositif de capture des métaux gazeux comme le mercure, des dioxines et furannes ainsi que des COV par adsorption sur charbon actif. De plus il s'agit de la première ligne, en France, conforme à l'arrêté du 25 janvier 1991 qui soit équipée d'un brûleur automatique pour assurer le maintien d'une température de gaz supérieur à 850°C pendant 2 secondes. Au niveau du dépoussiérage, des filtres à manche sont utilisés pour les trois unités d'incinération. Les gaz sont ensuite évacués par la cheminée de 80 mètres de haut. Les réfractaires sont collectés sous les réacteurs (9), les dépoussiéreurs (8) et les chaudières afin d'être stockés dans un silo (18) après transport pneumatique ou mécanique avant d'être enfouis en décharge de classe I.

I.2.2. Emissions de l'UIOM de Toulon en 2000, 2001 et 2002

Les prélèvements ont été réalisés par l'APAVE, en respect des normes NFX 44-052, NFX 43-324 équivalentes à la norme NF EN 1948-1. Tous les résultats sont extraits des rapports N° : 00.55.EN.5122 (novembre 2000) ; 01.55.EN.5033 – GG/CC (mars 2001) et 02.55.EN.0019/B – BT/MB (octobre 2002). Ils sont présentés dans le tableau n°II-1 ci-dessous. En comparant les résultats des contrôles de surveillance d'une ligne à l'autre pour la même année et d'une année sur l'autre on remarque que les résultats peuvent varier de façon très significative ce qui montre une forte hétérogénéité dans les mesures et leur faible représentativité. D'un point de vue réglementaire, on constate que seule l'année 2002 pose un problème de respect des normes à l'émission pour le monoxyde de carbone, l'acide fluorhydrique, les composés azotés et les métaux lourds particulièrement sur la ligne 3.

Ainsi, bien que l'UIOM de Toulon respecte les dernières normes à l'émission en règle générale (2000 et 2001), il peut se présenter des problèmes occasionnels provoquant des rejets importants d'éléments toxiques dans l'environnement.

Ces contrôles sont donc nécessaires d'un point de vue surveillance. Mais, d'un point de vue scientifique se pose le problème de la représentativité de ces mesures.

Tableau n°II-1 : Résultats 2000, 2001 et 2002 des prélèvements obligatoires réalisés par l'APAVE sur les trois lignes pour la surveillance des rejets atmosphériques de l'UIOM de Toulon. (1) mg/Nm³ sec à 11% d'O₂; (2) mg/Nm³ sur gaz humide

		2000			2001			2002		
paramètres	unité	ligne 1	ligne 2	ligne 3	ligne 1	ligne 2	ligne 3	ligne 1	ligne 2	ligne 3
CO ₂	% sec	10.8	9.8	8.6	9.3	9.1	7.6	8.1	7.8	7.3
O ₂	% sec	10.1	10.6	12.8	10	10.4	11.3	11	11	10.9
CO	ppm	10	5	10	10	5	10	154	195	43
	mg/Nm ³ (1)				11	6	15	193	244	54
NO _x	ppm	230	220	140	166	157	138			
	mg/Nm ³ (1)	460	435	350	309	303	292	410	193	345.8
HCl	ppm				20.5	28.4	8.1			
	mg/Nm ³ (1)	4.2	22.4	29.1	18.7	17.4	8.4	41.1	41.1	
HF	ppm				0.09	0.06	0.5			
	mg/Nm ³ (1)	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.5	0.24 < <0.34	<0.28	23.3
SO ₂	ppm				44.3	26	2.7			
	mg/Nm ³ (1)	7.2	15.6	18	40.3	24.6	2.7	41	24	13.1
COV	ppm CH ₄	<5	<5	<5	0.6	0.5	0.8			
	mgC/Nm ³ (1)	<5	<5	<5	< 0.5	< 0.5	0.5	203.1	165.2	49.2
PM	mg/Nm ³ (2)	30	28	13	1.8	0.8	1.8			
	mg/Nm ³ (1)	28	27	19	2	1	2.4	15.1	6.4	19.4
Pb Cr Cu	mg/Nm ³ (1)	0.027	0.047	0.111	0.041	0.011	0.003	0.007 < <0.012	0.005 < <0.013	3.97 < <7.87
Mn										
Ni As	mg/Nm ³ (1)	<0.001	0.005	0.012	0.015	0.001	0.002	<0.004	<0.006	<4.4
Cd Hg	mg/Nm ³ (1)	0.008	0.014	0.034	0.058	0.085	0.103	0.139 < <0.169	0.098 < <0.13	42.2 < <68
PCDD/PCDF	ng/Nm ³	0.054	0.01	0.042	0.03	0.12	0.09			
	ng/Nm ³ (1)	0.052	0.009	0.051	0.02	0.11	0.09	0.177/0.195	0.93	0.212

Tableau n°II-2 : Nouvelles normes de rejets atmosphériques des UIOM relatives à l'arrêté du 20 septembre 2002 (Arrêté du 20 septembre 2002)

PARAMÈTRE	VALEUR en moyenne journalière	VALEUR en moyenne sur une demi-heure
Monoxyde de carbone (CO)	50 mg/m ³	100 mg/m ³
Poussières totales	10 mg/m ³	30 mg/m ³
Substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur exprimées en carbone organique total (COT)	10 mg/m ³	20 mg/m ³
Chlorure d'hydrogène (HCl)	10 mg/m ³	60 mg/m ³
Fluorure d'hydrogène (HF)	1 mg/m ³	4 mg/m ³
Dioxyde de soufre (SO ₂)	50 mg/m ³	200 mg/m ³
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) exprimés en dioxyde d'azote pour les installations existantes dont la capacité nominale est supérieure à 6 tonnes par heure ou pour les nouvelles installations d'incinération	200 mg/m ³	400 mg/m ³
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) exprimés en dioxyde d'azote pour les installations d'incinération existantes dont la capacité nominale est inférieure ou égale à 6 tonnes par heure	400 mg/m ³	—

PARAMÈTRE	VALEUR en moyenne journalière	VALEUR en moyenne sur une demi-heure
Cadmium et ses composés, exprimés en cadmium (Cd) + thallium et ses composés, exprimés en thallium (Tl)	0,05 mg/m ³	moyenne mesurée sur une demi-heure au minimum et 8 heures au maximum
Mercure et ses composés, exprimés en mercure (Hg)	0,05 mg/m ³	-
Total des autres métaux lourds (Sb+As+Pb+Cr +Co+Cu+Mn+Ni+V)	0,5 mg/m ³	-
Dioxines et furannes	0,1 ng/m ³	moyenne mesurée sur 6 heures au minimum et 8 heures au maximum

I.3. Conclusions

Ce paragraphe a permis de replacer l'étude dans son contexte géographique, géologique et météorologique, dans un premier temps. Le site d'étude se situe donc dans un contexte de relief très accidenté avec la présence de la mer au sud et d'un haut relief au nord (le Mont Faron) et ce sur une zone très peu étendue. Le contexte géologique est principalement calcaire. La météorologie est assez simple au niveau des tendances générales avec deux directions de vent majoritaires la principale étant orientée WNW et la secondaire ESE. Par contre, la présence de la mer et du relief accidenté provoquent des phénomènes météorologiques particuliers telle les brises de mer et de terre.

Dans un second temps, le contexte industriel a été étudié et plus particulièrement l'usine d'incinération d'ordures ménagères. En conclusion de cette étude, il a été mis en évidence que l'usine disposait de techniques d'épuration et de dépoussiérage des gaz faisant partie des plus efficaces actuellement. En règle générale, l'UIOM de Toulon respecte les dernières normes établies à l'émission mais des dépassements notamment sur les métaux lourds ont pu être enregistrés en particulier sur la ligne 3. Cependant, la grande variabilité des résultats des contrôles de surveillance nous incite à mettre en doute la représentativité de ces mesures.

II. Stratégie de prélèvement

Les objectifs de cette étude sont l'identification, l'estimation des contributions, la caractérisation physico-chimique et le traçage des émissions particulières de métaux lourds de l'UIOM de Toulon. Les différentes études bibliographiques menées dans le chapitre précédent ont mis en évidence qu'il fallait respecter une certaine démarche en fonction de ce que l'on voulait étudier. Ainsi, il est important pour évaluer l'impact d'une source sur son environnement d'inventorier les sources pouvant influencer le site d'étude, d'avoir des

renseignements sur la météorologie, la connaissance du contexte géographique. L'utilisation d'un modèle de dispersion de panache peut être également envisagée dans un but de localisation des sites de prélèvements car les mesures in situ sont essentielles à la bonne évaluation et à l'identification des sources.

La première partie de ce chapitre a permis de définir le contexte géographique, météorologique et industriel de l'étude. La suite de ce chapitre porte essentiellement sur l'aspect expérimental de l'étude. Dans un premier temps, le problème de l'implantation des sites de prélèvement est abordé ainsi que leur description et l'organisation des campagnes de prélèvement est exposée. Dans un second temps, les différents matériels de prélèvement sont décrits. Enfin, la méthode d'analyse chimique élémentaire est présentée et validée sur les différents métaux lourds retenus pour l'étude.

II.1. Localisation des sites de prélèvement

II.1.1. Modèle ADMS3, (Rouil, 2002)

La modélisation n'est pas à prendre comme résultat vrai mais comme une approche plausible de la vérité. Elle tend à rendre compte de ce qui se passe sans se substituer aux données des observations sur le terrain. Comme le suggèrent Karg et al., dans leur étude, la modélisation permet d'obtenir une vue d'ensemble du problème et de cerner les lieux de retombée maximale (Karg et al., 2000). Une modélisation de diffusion du panache de l'usine a donc été entreprise par l'INERIS à partir du modèle ADMS3 développé par le CERC (Cambridge Environment Research Consultants) et commercialisé par la société NUMTECH. Ce modèle s'appuie sur une approximation gaussienne de la diffusion du panache de pollution. De plus, le logiciel possède plusieurs atouts comparé à d'autres logiciels de ce type :

- intégration simplifiée du relief et du bâti proche, prise en compte de la longueur de rugosité ;
- pré-processeur météorologique qui simule les paramètres caractéristiques de la couche limite atmosphérique (longueur de Monin-Obukhov, vitesse de frottement, flux radiatif, vitesse, direction du vent, précipitation, nébulosité, etc) ;
- optimisation du calcul des coefficients de dispersion, notamment en situation de fortes convections ;
- prise en compte de la nature particulière des polluants.

II.1.1.1. Données d'entrée

Le modèle numérique de terrain, appliqué avec un pas de 250m, a été fourni par le CRIGE (Comité Régional de l'Information Géographique), il s'agit dans un premier temps d'un domaine de 10*10 km² qui a été réduit par la suite à un carré de 3*3 km². Les bâtiments proches de l'installation n'ont pas été modélisés et une rugosité moyenne de 0.5m a été affectée à l'ensemble du domaine en privilégiant l'aspect urbain par rapport à la présence de la mer.

Les émissions polluantes proviennent exclusivement des trois sources canalisées que sont les trois lignes de four de l'UIOM. Les données d'émission ont été fournies par le SITTOMAT et acquises lors des campagnes de mesures de contrôle réglementaire (Cf. Tableau n°II-3. Les données d'émission sont parcellaires mais ne semblent pas poser de problème pour cerner la zone d'influence du panache de l'usine.

Tableau n°II-3 : Données d'émission fournies par le SITTOMAT pour la modélisation ADMS3.

Novembre 2000	Four n°1	Four n°2	Four n°3
Diamètre débouché (m)	1	1	1.04
Débit gaz humides (Nm ³ /h)	65400	69200	83300
Débit gaz secs (Nm ³ /h)	47400	52100	83000
Vitesse d'éjection (m/s)	21	21.7	24.2
Température (°C)	162	152	148
Plomb particulaire (mg/Nm ³)	0.01	0.019	0.053
Poussières (mg/Nm ³)	5.81	3.5	8.5

Les caractéristiques granulométriques des poussières n'étant pas connues, les particules de plomb ont été considérées comme faisant partie des fines et le diamètre

aérodynamique moyen a été considéré égal à $1\text{ }\mu\text{m}$; pour les poussières, les diamètres de 5 et $10\text{ }\mu\text{m}$ ont été testés.

Les flux élémentaires de retombée au sol correspondent au produit des concentrations atmosphériques élémentaires au niveau du sol par une vitesse de dépôt calculée par ADMS3 grâce à une technique classique qui conditionne le processus de dépôt à l'addition des effets de résistance dépendant du site (rugosité), du diamètre de la particule et des paramètres météorologiques.

Les paramètres météorologiques (direction et vitesse des vents) ont été fournis par la station de Météo France de La Mitre. La nébulosité n'étant pas disponible sur ce site, les données de la station d'Hyères (distante de quelques kilomètres) ont été utilisées. Pour obtenir une série temporelle continue des données de nébulosité celles-ci ont été interpolées pendant la nuit. Les données utilisées pour cette modélisation sont celles de 2000 considérée comme année référence de ces dix dernières années.

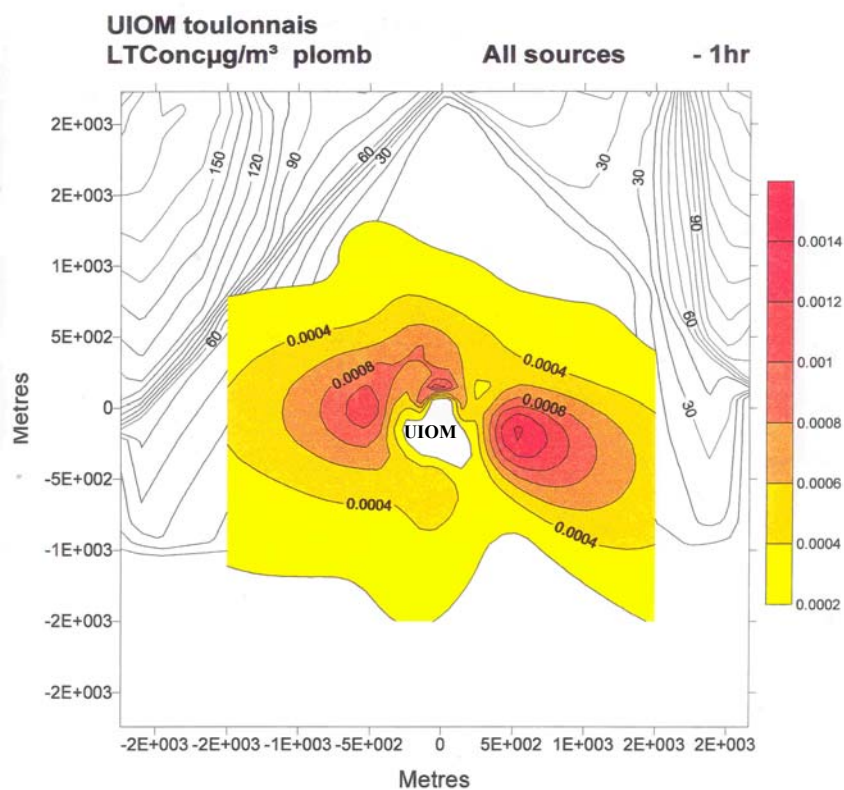
Les calculs ont été réalisés pour chaque donnée tri-horaire météorologique soit 365×8 simulations et une moyenne de ces résultats a été utilisée pour obtenir la répartition spatiale annuelle des concentrations atmosphériques des retombées du panache de l'UIOM de Toulon.

II.1.1.2. Résultats de la simulation

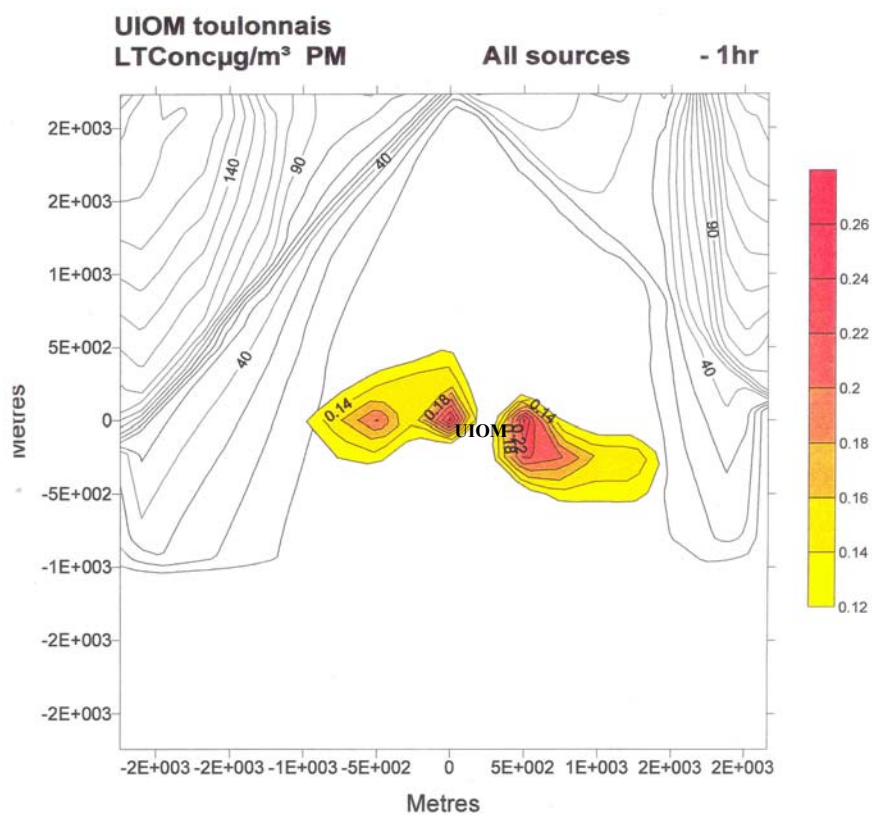
Seules les cartes des concentrations en plomb particulaire et en PM₁₀, pour le domaine $3 \times 3\text{ km}^2$, sont présentées (Cf. cartes n° II-2 et II-3). Il est important de rappeler qu'elles ont surtout une valeur qualitative, de trop grandes incertitudes existant sur les données d'émission (concentration, granulométrie, etc) pour en tirer des conclusions quantitatives sur les niveaux de concentration en polluants.

Ces précisions étant données, les résultats de la modélisation montrent que :

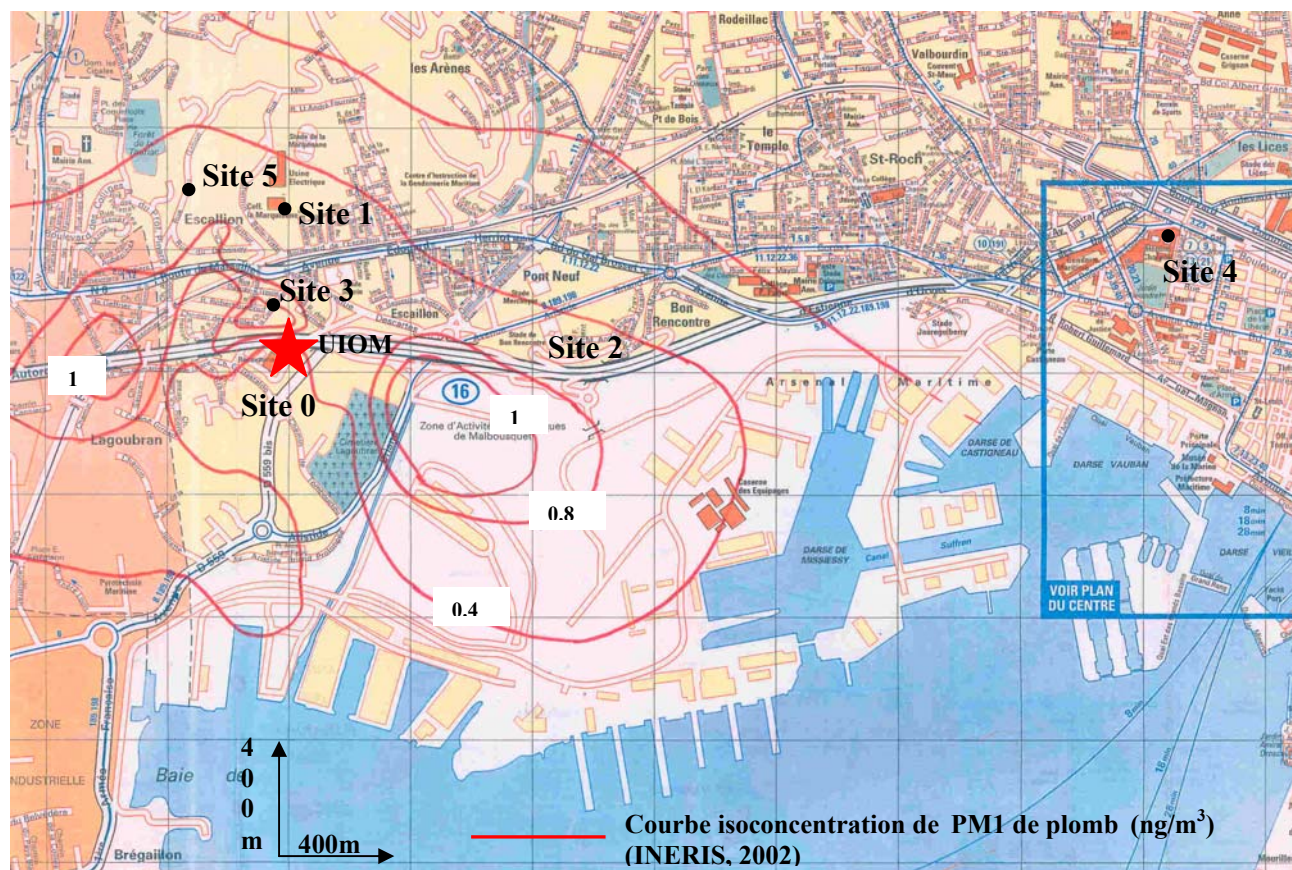
- deux panaches de pollution apparaissent distinctement suivant la direction des vents dominants, l'un au sud-est de l'usine et l'autre dans la direction nord /nord-ouest ;
- les maxima de concentration en polluant sont obtenus dans un environnement proche de l'usine à environ 600 m au sud-est de l'usine ;
- la zone d'influence du panache de l'UIOM s'étend sur environ 2 km autour de l'usine.



Carte n°II-3 : Carte de simulation de la zone d'influence du panache de particules de plomb de l'UIOM de Toulon, modélisation ADMS3 (INERIS donnée 2000)



Carte n°II-4 : Carte de simulation de la zone d'influence du panache de PM₁₀ de l'UIOM de Toulon, modélisation ADMS3 (INERIS donnée 2000)



Carte n°II-5 : Localisation des sites de prélèvement en fonction de la zone d'influence du panache (PM₁ de plomb) de l'UIOM de Toulon.

II.1.2. Présentation des sites de prélèvement

Suite aux résultats de la modélisation qui montrent une zone d'influence maximale du panache de l'UIOM s'étendant sur environ 2 km autour de l'usine avec deux directions privilégiées l'une au NNW et l'autre au SE de l'usine, cinq sites ont été choisis pour réaliser les campagnes de prélèvement (Cf. carte n° II-4) :

- **la Maison de la Qualité** située à proximité de l'usine : ce site permet d'évaluer une pollution diffuse car il n'est pas directement influencé par les retombées de la cheminée qui culmine à 80 mètres au-dessus (il sera appelé site 0) ;
- **le collège Marquisanne** situé au nord de l'usine à environ 600 m de cette dernière, il fait partie de la zone d'influence nord du panache de l'UIOM (il sera nommé site 1) ;
- **le stade Bon Rencontre** qui se trouve à 1 km à l'est de l'UIOM, il fait partie de la zone d'influence est du panache de l'UIOM (il sera nommé site 2) ;

- **le site 3** un site situé à 300 m au nord de l'UIOM, il fait partie de la zone d'influence nord du panache de l'UIOM (il sera appelé site 3) ;
- **l'hôpital Chalucet** se trouvant en centre ville de Toulon, permet de connaître les niveaux de pollution engendrés par l'environnement strictement urbain (il sera appelé site 4) ;
- **l'école de la Tauriac**, située au nord/nord-ouest de l'UIOM à environ 750 m, il fait partie de la zone d'influence nord du panache de l'UIOM (il sera appelé site 5). Ce site est 50 m d'altitude par rapport à l'usine et donc pourrait être une zone directe d'impact du panache.

Le choix de ces lieux de prélèvement a été réalisé en prenant en compte d'autres critères qui sont :

- la météorologie locale sur 10 ans. Comme le montrent les données météorologiques présentées dans le paragraphe I.1.2., il existe deux directions de vents distinctes WNW et ESE. Ces vents influencent la direction du panache de l'usine et donc les retombées particulières ;
- les contraintes de sécurité. En effet, pour éviter tout vol ou vandalisme, les appareils de prélèvement doivent être installés dans une enceinte fermée ;
- l'accessibilité des sites car les prélèvements atmosphériques doivent être réalisés de la manière la plus régulière possible. Il est donc indispensable d'avoir une autorisation d'accès les week-end, jours fériés et pendant les vacances.

II.2. Campagnes d'échantillonnage

Les campagnes de prélèvement ont été réalisées afin de collecter des particules atmosphériques présentes dans l'air ambiant. Pour répondre aux problèmes posés, il nous faut dans un premier temps évaluer les niveaux de concentrations en particules et en métaux lourds présents dans l'atmosphère toulonnaise afin :

- d'avoir un état des lieux de la contamination de l'air ambiant ;
- de repérer la présence prédominante d'un élément par rapport aux autres ;
- de connaître la variabilité spatiale des concentrations élémentaires dans un but d'optimisation des sites de prélèvement ;
- d'obtenir une connaissance du milieu plus approfondie ;

- d'établir une base de données des concentrations élémentaires en métaux lourds dans l'air ambiant suffisamment importante pour permettre l'utilisation de modèles statistiques de traitement des données et d'obtenir une représentativité maximale.

Cette campagne dite « d'été » a commencé en avril 2001 et a pris fin en octobre 2001. Seules les PM₁₀ ont été prises en compte dans cette campagne car il s'agit de particules ayant un impact sanitaire non négligeable (Cf. chapitre I.1.4.3).

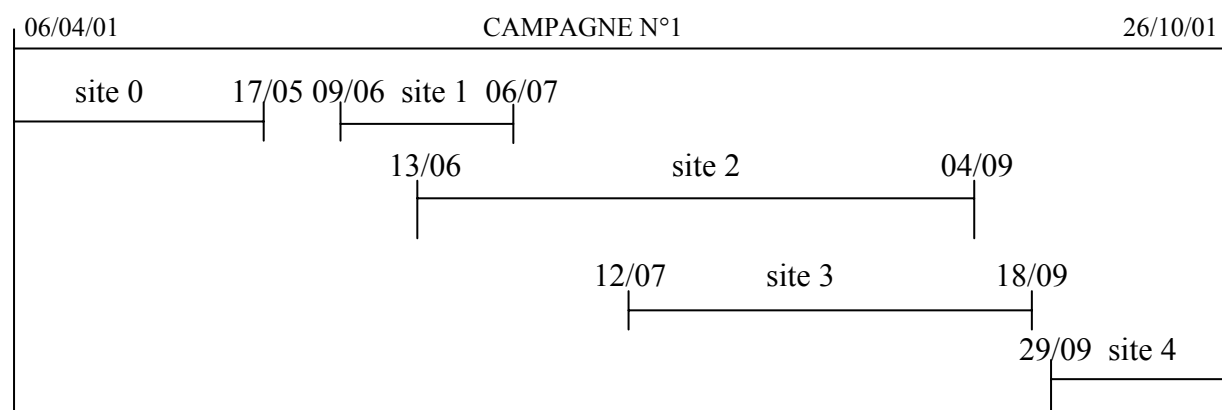
La seconde campagne d'échantillonnage dite « d'hiver » a débuté en février 2002 et s'est terminée en juillet 2002, seuls deux sites de collecte ont été équipés d'appareils de prélèvements multiples permettant de fournir une réponse plus adaptée aux problèmes posés. Cette campagne a permis :

- l'extension de la base de donnée initiée lors de la première campagne ;
- la collecte d'un maximum de matière particulaire et de métaux lourds en vue de l'application de méthode telle que la spéciation physique par spectrométrie d'absorption des rayons X et la géochimie isotopique du plomb (collecte de particule totale sans sélection granulométrique) ;
- de connaître la variabilité spatiale et temporelle de l'aérosol toulonnais paramètres pouvant aider à la caractérisation de celui-ci ;
- de connaître la granulométrie des particules en nombre et masse de particules par unité de volume. Ces deux unités sont intéressantes car ce qui est majoritaire en nombre ne l'est pas nécessairement en masse, par exemple les particules sub-microniques sont très nombreuses mais leur représentativité en terme de masse est très faible par rapport aux particules géantes. De plus les caractéristiques déterminées à partir du comportement de l'aérosol dans une unité ou dans l'autre peuvent aider à la caractérisation des sources majoritaires en présence ;
- de connaître la répartition granulométrique des métaux lourds et de leurs différentes formes chimiques (spéciation chimique) ;

La granulométrie des particules et même des métaux lourds qui leur sont associés, est importante car de ce paramètre dépendent les modes de formation et le devenir des particules dans l'atmosphère. Il s'agit donc d'un paramètre pouvant aider à la discrimination des sources. Tous ces prélèvements (PM₁₀, particules totales en suspension, granulométrique)

serviront à l'utilisation de méthodes d'identification et de caractérisation et de suivi des différentes sources en présence dans l'air ambiant et plus particulièrement l'UIOM de Toulon.

Le calendrier des prélèvements ainsi que les types d'appareils installés et les sites équipés sont décrits dans la figure n°II-3 suivante :



Lors de cette campagne seul le Partisol Plus a été installé.

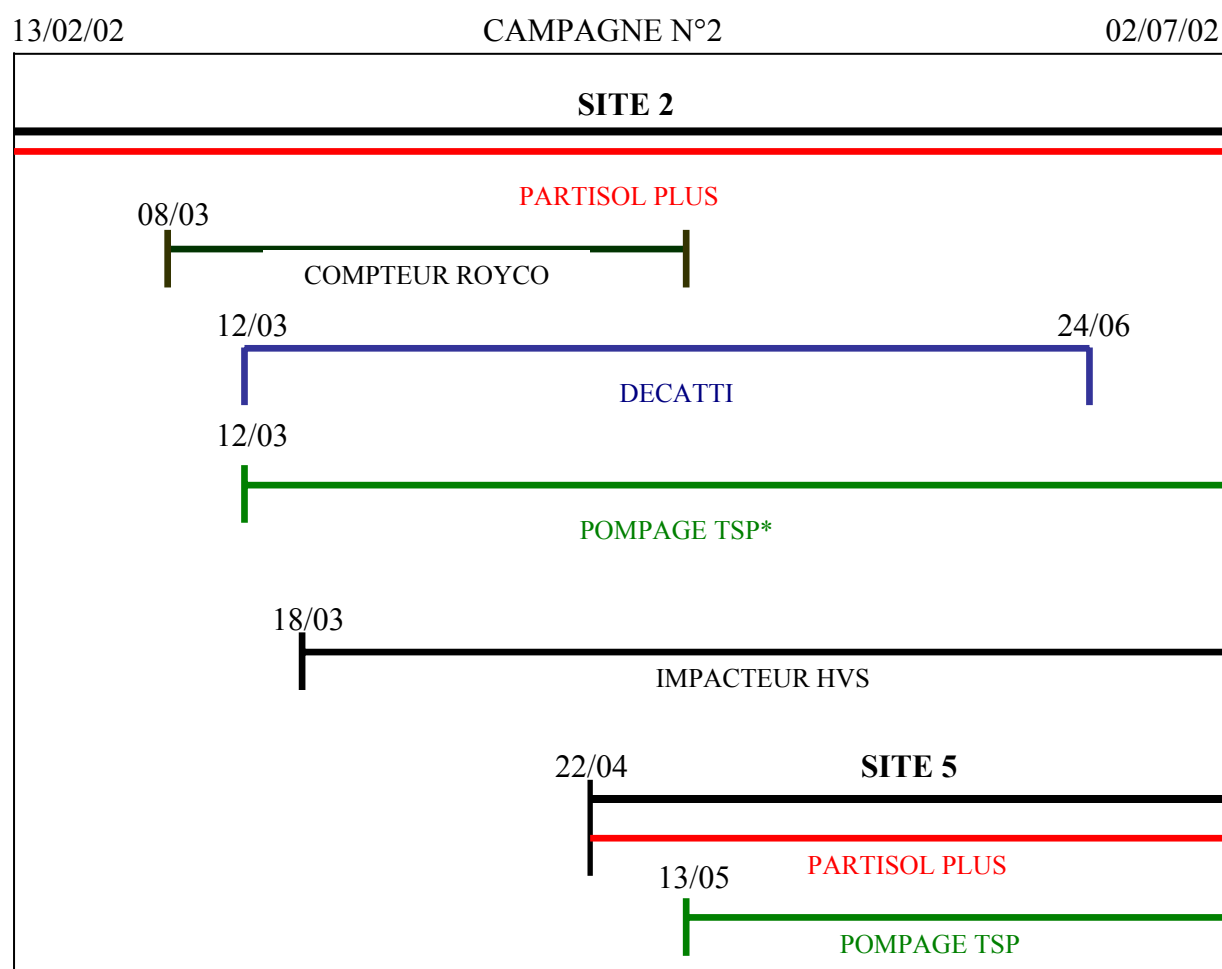


Figure n°II-3 : Calendrier des deux campagnes de prélèvement et description des sites équipés et des appareils installés. * TPS : Total Suspended Particle, particules totale en suspension sans coupure granulométrique

II.3. Prélèvement

II.3.1. Appareils de prélèvement

II.3.1.1. Partisol Plus modèle 2025 de la marque Rupprecht et Pataschnick

Le Partisol Plus prélève les poussières atmosphériques par pompage d'air (16,7 l/min soit 1 m³/h, débit proche de celui d'un homme) à travers une membrane filtrante (Cf. photo n° II-1). Il est muni d'une tête de prélèvement dont la coupure est à 10 µm. Ainsi seules les particules de diamètre inférieur à 10 µm sont collectées. Cet appareil est muni de deux cassettes pouvant contenir jusqu'à quinze portes filtres ce qui lui assure une autonomie de quatorze jours, chaque filtre étant échantillonné pendant 24 heures plus un filtre qui sert de blanc terrain.



Photo n° II-1 : le Partisol Plus

II.3.1.2. Impacteurs en cascade

Principe de l'impaction

Ce principe s'appuie sur les propriétés d'inertie des particules. En effet, dans le cas d'un écoulement curvilinéaire, l'inertie provoque la déviation des particules des lignes de courant du fluide. Ce mécanisme est mis en œuvre dans les impacteurs. Dans ce cas, l'écoulement d'air porteur des particules est accéléré dans un orifice de forme rectangulaire ou circulaire et de dimension spécifique de façon à ce que les vitesses atteignent quelques dizaines voir centaines de mètres par seconde. Cette vitesse leur permettra d'acquérir une énergie suffisante pour s'extraire du flux d'air. Dans ces conditions, la présence d'une surface de collection déviara le jet d'air et les particules ayant l'inertie la plus importante rencontreront la surface d'impaction alors que les plus fines poursuivront leur trajectoire dans le flux d'air (Cf. figure n°II-4).

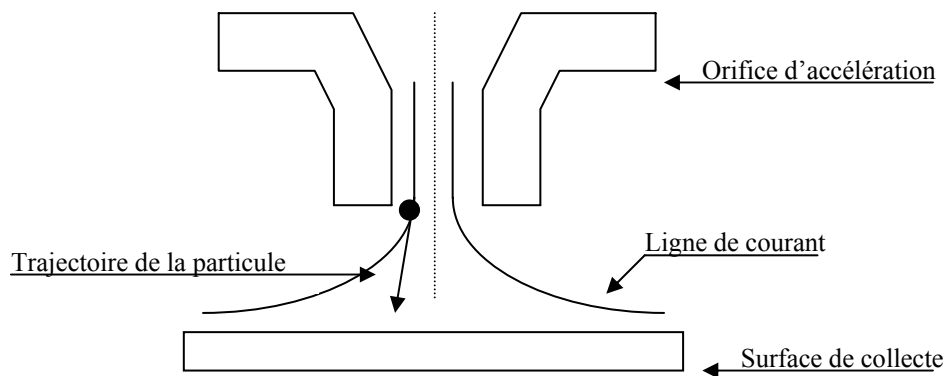


Figure n°II-4 : Principe de la collection par impaction

L'impaction inertielle comme méthode de collection est mise en œuvre dans différents types d'impacteurs tel que les impacteurs multi-étages en cascade permettant d'effectuer une classification des particules selon leur propriété d'inertie mais aussi selon leur diamètre aérodynamique moyen. En effet, les diamètres des orifices d'accélération étant de plus en plus étroits des étages supérieurs aux étages inférieurs, les vitesses atteintes par les particules augmentent provoquant l'impaction des particules de plus en plus fines, les particules les plus fines nécessitant des énergies plus importantes pour s'extraire du flux d'air s'impactant sur les étages les plus.

L'impacteur en cascade High Volume Sierra 230

Cet impacteur en cascade est constitué de 5 étages et possède un débit de pompage de 67.2 m³/h (Cf. figure n°II-5). Les seuils de coupure sont détaillés dans le tableau n°II-4.

Tableau n°II-4 : Seuils de coupures des différents étage de l'impacteur en cascade HVS

N° étage	1	2	3	4	5	Filtre absolu
Seuil de coupure (Dp, µm)	0.49 – 0.95	0.95 – 1.50	1.5 – 3.0	3.0 – 7.2	> 7.2	0 – 0.5

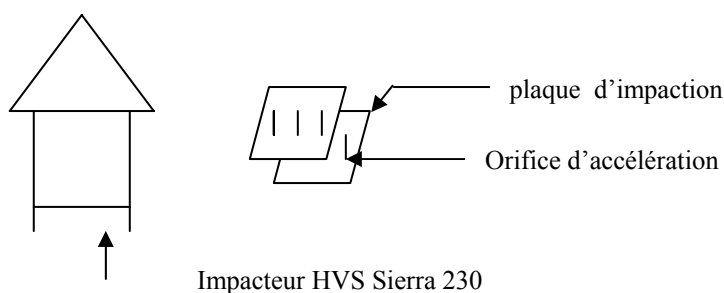


Figure n°II-5 : schéma de l'impacteur en cascade HVS Sierra 230 et des plaques de prélèvement

L'impacteur en cascade Dekati

Cet impacteur en cascade muni du système ELPI basse pression est constitué de 13 étages et possède un débit de pompage de 1m³/h.

Tableau n°II-5 : Seuils de coupures des différents étages de l'impacteur en cascade Dékati.

N° Etage	1	2	3	4	5	6	7
Dp* (50 %µm)	0.034	0.065	0.107	0.174	0.266	0.409	0.662
N° Etage	8	9	10	11	12	13	
Dp (50 %µm)	1.02	1.65	2.52	4.09	6.54	>9.97	

* Dp 50% signifie que 50% des particules de cette taille sont impactés sur l'étage correspondant



Photo n° II-2 : impacteur en cascade basse pression Dékati

II.3.1.3. Préleveur de particule totale

Il s'agit d'une pompe de capacité de pompage de $67.2\text{m}^3/\text{h}$ reliée à un entonnoir dans lequel est placé le filtre comme le montre la figure n°II-6 :

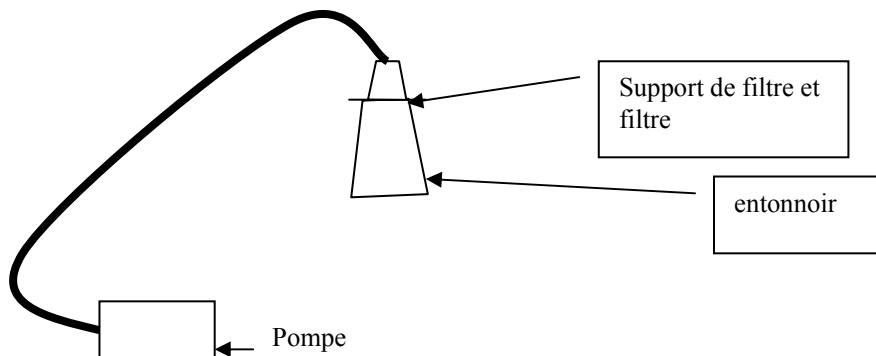


Figure n°II-6 : Préleveur de particules totales sans sélection de taille.

L'entonnoir est placé à environ 2 m du sol.

II.3.1.4. Compteur de particules : Royco

Le Royco est un compteur optique de particules qui classe les particules en fonction de leur taille dans 8 canaux programmables (Cf. tableau n°II-6) :

Tableau n° II-6 : Seuils de coupure du compteur optique Royco

N° du canal	1	2	3	4	5	6	7	8
diamètre en μm	0.5	0.75	1	1.5	2	3	5	10

Le principe de la mesure repose sur détermination de la granulométrie par diffusion de la lumière. Une particule individuelle présente dans la chambre de mesure est illuminée par la lumière blanche. L'intensité de la lumière diffusée par la particule sous différentes incidences est captée par des photomultiplicateurs. L'intensité de la lumière diffusée est alors fonction de la taille de la particule mais aussi de son indice de réfraction particulier à la morphologie de la particule.

II.3.2. Procédure de prélèvement

II.3.2.1. Procédure du Partisol Plus

II.3.2.1.1. Supports de filtration (Zéfluor 2 μm Pall Gelman)

Les filtres du Partisol ont été sélectionnés d'après une étude réalisée par l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre du programme « Métaux Lourds » financé par l'ADEME (Robache et Mathé, 2000). En effet ce travail indique que les filtres Zéfluor retenus sont les plus adaptés à la collecte et à l'analyse des métaux lourds. Les critères de sélection ont été :

- l'efficacité de collecte. Le projet de norme CEN préconise l'utilisation d'un filtre qui permette de collecter au moins 99,5% des particules d'un diamètre égal ou supérieur à 0,3 μm ;
- la résistance des filtres au colmatage en fonction de la durée de prélèvement ;
- la pureté et les limites de détection induites par les filtres pour les quatre métaux qui seront soumis à la nouvelle réglementation européenne à savoir le plomb, l'arsenic, le nickel et le cadmium.

D'autres études, comme celle de Chow, J.C. recensant toutes les techniques utilisées dans la collecte et l'analyse des particules atmosphériques et des métaux lourds, confirment le choix des filtres utilisés et des méthodes employées (Chow, 1995).

II.3.2.1.2. Protocole d'échantillonnage

Les cartouches du système Partisol sont chargées au laboratoire. Le chargement de la cartouche se fait toutes les deux semaines. Une cartouche contient une série de 15 filtres dont 14 de prélèvement et un « blanc terrain ». Ce blanc terrain est passé à travers le système de pompage sans être échantillonné et reste dans l'appareil tout le temps du prélèvement. Il rend compte de la contamination pouvant exister dans l'appareil.

Les portes filtres sont nettoyés avec de l'air comprimé avant tout chargement.

Les filtres sont pesés avant et après le prélèvement afin de déterminer le flux massique de particules. Pour cela, ils sont conservés au dessiccateur pendant au minimum 24 heures puis rééquilibrés avec l'atmosphère de la pièce où se fait la pesée une heure avant celle-ci. La précision de la balance utilisée (SARTORIUS MC210P) est d'un centième de milligramme. Chaque filtre est pesé 3 fois et la valeur retenue est celle de la médiane des trois pesées.

Afin de s'assurer que les pesées initiales et finales se déroulent dans les mêmes conditions, un témoin balance est utilisé. Ce témoin balance est un filtre vierge conservé au dessiccateur dans une boîte hermétique à l'abri de toute contamination. Il est pesé avant chaque série pour constater s'il y a une différence entre la pesée initiale et la pesée finale. La pesée n'a lieu que si aucune dérive n'est constatée. Aucune dérive de la balance n'a pu être constatée pendant la durée de l'étude.

Les filtres sont conservés dans des boîtes en plastique hermétiques en attendant d'être analysés.

II.3.2.2. Procédure des impacteurs en cascade

II.3.2.2.1. Supports de collecte

Les supports de prélèvement utilisés pour l'impacteur en cascade basse pression, Dékati sont des membranes Zitex Teflon PTFE supportée PP, 25 mm, de porosité 0.2 μm . Les supports de collecte de l'impacteur HVS sont des filtres papier sans cendre, Whatman 41.

II.3.2.2.2. Protocole d'échantillonnage

Le chargement des filtres est réalisé en laboratoire sous hotte aspirante de manière à limiter les contaminations.

Le temps de prélèvement est variable entre 23 h et 96 h avec en moyenne des prélèvements de 60 h 45 min. La variabilité des durées de prélèvement est fonction :

- des conditions météorologiques qui doivent être suffisamment constantes, les prélèvements étant suspendus pendant les épisodes pluvieux,
- des disponibilités d'accès au site de prélèvement ;
- de la quantité de matière prélevée qui doit être suffisante pour permettre une quantification fiable.

Ne connaissant pas les concentrations élémentaires susceptibles d'être collectées pour l'impacteur Dékati, un regroupement des filtres selon certains étages a été réalisé afin de permettre une analyse élémentaire plus fiable (afin d'obtenir des quantités de matière suffisante). Le regroupement s'est effectué de la manière suivante :

- étages 1 - 2 - 3 : 0.034 - 0.174 μm correspond à l'étage I ;
- étages 4 - 5 : 0.174 – 0.409 μm correspond à l'étage II ;
- étages 6 – 7 : 0.0409 – 1.02 μm correspond à l'étage III ;
- étages 8 – 9 – 10 : 1.02 – 4.09 μm correspond à l'étage IV ;
- étages 11 - 12 – 13 : 4.09 – 10.6 μm correspond à l'étage V ;

Une fois la collecte terminée, les filtres sont ramenés au laboratoire où ils sont déconditionnés des cartouches de prélèvements et stockés dans des boîtes en plastique hermétiques jusqu'à l'analyse élémentaire.

II.3.2.3. Procédure des préleveurs de particules totales

II.3.2.3.1. Supports de collecte

Les supports de filtration utilisés pour la collecte de particules totales sans sélection de taille sont des filtres en acétate de cellulose Sartorius 0.8 μm ou des filtres Zéfluor 2 μm Pall Gelman (téflon). Ces filtres ont été choisis pour leur pureté chimique. Le choix de l'acétate de cellulose a semblé plus judicieux pour la spectrométrie d'absorption des rayons X car, les particules atmosphériques restent en surface du filtre et ne pénètrent pas dans la structure fibreuse du filtre comme pour les filtres en téflon ou en nitrate de cellulose.

II.3.2.3.2. Protocole d'échantillonnage

Les filtres sont chargés sur place tous les jours, comme il n'y a pas de sélection de taille toute la matière particulaire est collectée et le temps d'échantillonnage quotidien permet d'éviter un colmatage du filtre dû à un excès de matière. Les filtres sont ensuite conservés dans des boîtes en plastique hermétiques.

III. Analyse élémentaire

Une fois les échantillons de particules atmosphériques collectés selon les méthodes exposées ci-dessus, il faut en extraire le maximum d'informations. L'analyse chimique élémentaire par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie d'émission induite par couplage plasma (ICP-AES) ont été choisies pour évaluer les concentrations en métaux lourds dans les particules atmosphériques. Les éléments sur lesquels l'étude est basée sont le cadmium, le plomb, le zinc, le nickel, le vanadium, le titane, le baryum, le cuivre, le manganèse, le magnésium, le fer, l'aluminium, le calcium, le sodium, le potassium, l'arsenic, l'antimoine, l'étain. Ils ont été choisis pour leur présence possible dans les profils de sources potentielles. On a vu que le plomb, le cadmium, le zinc, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre et le potassium sont des éléments susceptibles de tracer la source UIOM (Cf., chapitre I, § IV.2.). Les autres éléments permettent de repérer d'autres sources potentielles comme les aérosols marins, les aérosols urbains, le ré-envol de poussières de sols par exemple.

Ce paragraphe décrit les protocoles de minéralisation et d'analyse des échantillons et enfin évalue l'efficacité des méthodes analytiques utilisées.

III.1. Minéralisation des filtres du Partisol

La minéralisation des filtres du Partisol se fait par voie humide (avec une solution d'eau régale : 2 mL d'acide nitrique Suprapur 65% + 4 mL d'acide chlorhydrique Suprapur à 35% MERCK) en milieu fermé et sous pression avec un système de chauffage par micro-ondes.

La minéralisation avec un système de chauffage par micro-ondes est plus efficace qu'un système de chauffage par plaque chauffante et il offre un meilleur rendement pour un temps de préparation plus court (Nieuwenhuize et Poley-Vos, 1991; Rahmalan et al., 1996). Une minéralisation sous pression permet d'augmenter la température de travail et est plus efficace

qu'une minéralisation à pression ambiante. Le système fermé permet de limiter la perte et la contamination des échantillons.

Les principaux acides utilisés pour minéraliser les particules atmosphériques sont : l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique (Otoshi et al., 1993). Robache (2001) a testé deux méthodes de minéralisation (Robache, 2001). L'une préconisée par Wang et al. (1989) avec de l'acide nitrique, de l'acide fluorhydrique et de l'acide perchlorique et l'autre utilisant un mélange d'acide nitrique et fluorhydrique (Wang et al., 1989). Il s'est avéré que l'acide perchlorique détériore les performances analytiques des appareils. De plus, l'utilisation de l'acide fluorhydrique reste délicat du fait de sa toxicité, et de son action sur la verrerie classique.

L'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) utilisée à maintes reprises avec succès (Dedik et Hoffmann, 1992), comme dans la phase pilote française du programme « Métaux lourds » de l'ADEME pour la mise en solution des particules, a été employée dans cette étude.

Les filtres sont donc mis dans des réacteurs en téflon (HP-500) avec 6 mL d'eau régale qui sont hermétiquement fermés et placés dans le four à micro-onde de type MARS 5 (Microwave Accelerated Reaction System) de CEM corporation. L'attaque ménagée dure 30 minutes à 150 °C et sous une pression maximale de 20 bars avec un chauffage progressif en début d'attaque de 5 minutes. La pression et la température sont contrôlées par des détecteurs ESP-1500 (Electronic Sensor Pressure) pour la pression et EST-300 (Electronic Sensor Temperature) pour la température.

Après refroidissement complet des réacteurs, les solutions obtenues sont transvasées dans des fioles jaugées à 25 mL en pyrex. Les filtres et les réacteurs sont consciencieusement rincés à l'eau Milli Q pour récupérer la totalité du résultat de l'attaque. Les fioles sont ensuite ajustées à 25 mL avec de l'eau Milli Q.

Les procédures de lavage sont très importantes et ont fait l'objet d'une mise au point pour limiter tout risque de contamination. Les fioles sont rincées 3 fois à l'eau Milli Q avant d'être mises dans un bain d'acide nitrique (NORMAPUR 65%) dilué à 10 % pendant 12 heures au minimum. Elles sont ensuite rincées 3 fois à l'eau Milli Q avant toute utilisation. Les réacteurs en Téflon subissent également un lavage intensif. Après chaque utilisation, les réacteurs sont rincés 3 fois à l'eau Milli Q, nettoyés avec du papier pour enlever les résidus de l'attaque collés aux parois puis placés dans un bain chauffé à 100°C d'acide nitrique (NORMAPUR 65%, MERCK) dilué à 10% pendant 24 heures. Ils seront rincés de nouveau à l'eau Milli Q et séchés avant l'utilisation.

Les filtres de l'impacteur en cascade HVS et du Dékati ont subi la même minéralisation que ceux du Partisol Plus.

III.2. Analyse élémentaire

Deux types d'appareils ont été choisis :

- le Spectromètre d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES) de marque Jobin Yvon de type ULTIMA C ;
- le spectromètre d'absorption atomique (AAS) à effet Zeeman de marque HITACHI et de type Z-8200.

Ces deux méthodes de spectrométrie sont souvent utilisées pour l'analyse des éléments traces dans les poussières atmosphériques (Viala et al., 1978; Dedik et Hoffmann, 1992; Horvath et al., 1992; Nomizu et al., 1993; Otoshi et al., 1993; Chow, 1995).

Deux types d'analyse ont été réalisées :

- une analyse classique à l'AAS ou à l'ICP-AES pour les éléments tels que le cadmium, le plomb, le zinc, le nickel, le vanadium, le titane, le baryum, le cuivre, le manganèse, le magnésium, le fer, l'aluminium, le calcium, le sodium, le potassium ;
- une analyse par formation d'hydruure pour l'arsenic, l'antimoine et l'étain.

Ces deux méthodes vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Analyse classique

Les analyses élémentaires réalisées à l'ICP-AES et AAS sont optimisées élément par élément et en fonction de la matrice acide de l'échantillon. Les conditions opératoires pour l'ICP-AES et l'absorption atomique mode four sont résumées en annexe B.

Que ce soit pour l'ICP-AES ou pour l'AAS, les étalons utilisés pour la droite de calibration sont des standards externes de marque SPEXCERTIPRED titrés à 1000 mg/L.

Le choix de l'appareil d'analyse dépend de l'élément à analyser et des concentrations susceptibles d'être trouvées. Tous les métaux sont analysés à l'ICP-AES sauf le cadmium et le plomb, le potassium et le vanadium analysés en spectrométrie d'absorption atomique.

L'intérêt majeur de ces méthodes de spectrométrie sont les faibles valeurs des limites de détection. Ces limites de détection représentent les valeurs des concentrations à partir desquelles une méthode d'analyse permet de certifier la présence d'éléments dans un

échantillon. Judith Chow (1995) a référencé toutes les limites de détection de différentes méthodes d'analyse en fonction des éléments à analyser et qui se trouve résumées dans le tableau n°II-7 suivant :

Tableau n°II-7 : Limites de détection de différentes techniques analytiques (Chow 1995)

Limite de détection en ng/m ^{3a}					
Espèces	INAA ^b	XRF ^b	PIXE ^b	AAS ^c (four)	ICP ^c
Al	24	5	12	0,01	20
As	0,2	0,8	1	0,2	50
Ba	6	25	NA ¹	0,04	0,05
Ca	94	2	4	0,05	0,04
Cd	4	6	NA	0,003	0,4
Co	0,02	0,4	NA	0,02	1
Cr	0,2	1	2	0,01	2
Cu	30	0,5	1	0,02	0,3
Fe	4	0,7	2	0,02	0,5
K	24	3	5	0,02	NA
Mg	300	NA	20	0,004	0,02
Mn	0,12	0,8	2	0,01	0,1
Na	2	NA	60	<0,05	NA
Ni	NA	0,4	1	0,1	2
Pb	NA	1	3	0,05	10
Ti	65	2	3	NA	0,3
V	0,6	1	3	0,2	0,7
Zn	3	0,5	1	0,001	1

^a : limite de détection minimum correspondant à trois fois la deviation standard du blanc pour un filtre de 1mg/cm².

PIXE : Proton Induced X-ray Emissions

XRF : X-Ray Fluorescence

INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis

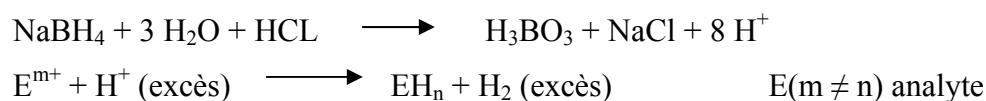
^b : Concentration basée sur 13,8 cm² de surface de dépôt pour un filtre de 47, avec un débit nominal 20 L/min pendant 24h

^e : concentration basée sur l'extraction de la moitié d'un filtre de 47 mm dans 15 mL d'eau dé-ionisée, avec un débit nominal 20 L/min pendant 24h

ⁱ : non disponible

III.2.2. Analyse par génération d'hydrures

L'analyse élémentaire par formation d'hydrure permet une amélioration de la sensibilité des éléments formants des hydrures par un facteur 20 à 30. Elle permet d'analyser de très faibles concentrations par rapport à l'analyse classique sans formation d'hydrure. Cette méthode consiste à former des hydrures des éléments tels que l'arsenic, le bismuth, le mercure, l'antimoine, le sélénium, l'étain ou le plomb qui étant plus volatils seront plus facilement entraînés par l'argon dans le plasma afin d'être analysés. La génération d'hydrures est réalisée selon les équations chimiques suivantes :



Pour réussir la génération d'hydrures tous les éléments doivent être dans leur état d'oxydation le plus faible. Ainsi pour l'arsenic, le sélénium et l'antimoine, il faut réaliser une phase de pré-réduction à partir de l'iodure de potassium à 10 % en milieu très acide. Plusieurs étapes doivent être respectées :

Etape n°1 : Préparation de la solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique pour la réduction de l'analyte :

Mélanger 12.5 g de KI avec 12.5 g d'acide ascorbique dans 250 mL d'eau milli Q, cette solution peut être conservée dans un flacon brun.

Etape n°2 : Préparation du réductant : solution de tétraborohydrure III de sodium (NaBH₄) NaBH₄ à 0.2v % dans NaOH à 0.05%

Dissoudre 0.5 g de soude en pastille et 2 g de borohydrure de sodium dans 100 mL d'eau milli Q, ne pas conserver dans un flacon hermétique car cette solution dégage de l'hydrogène qui pourrait faire exploser la bouteille. Cette solution est stable une journée et perd de son pouvoir réducteur peu à peu.

Etape n°3 : Préparation de la solution acide HCl à 10%

Diluer 276 mL d'HCl à 36% dans 1L d'eau milli Q

Etape n°4 : Préparation des échantillons, réduction de l'analyte

Mélanger 4 mL d'échantillon minéralisé avec 2 mL du mélange KI + acide ascorbique laisser reposer 5 min puis ajouter 2 mL d'HCl à 36 % et laisser reposer 45 min avant l'analyse.

Pour réaliser une analyse par génération d'hydruire, il faut disposer d'une chambre spécifique qui permet l'accès de l'échantillon « réduit », du réductant et de l'acide et qui permet également l'évacuation du trop plein. Notre appareil dispose d'un tel équipement appelé «CMA» (Concomitant Metals analyser). Ce système comprend une chambre de nébulisation spécifique, type « CMA », des capillaires, des tuyaux de pompes et de deux pompes doubles têtes. Ce système fonctionne comme le montre la figure n° II-7 ci-dessous :

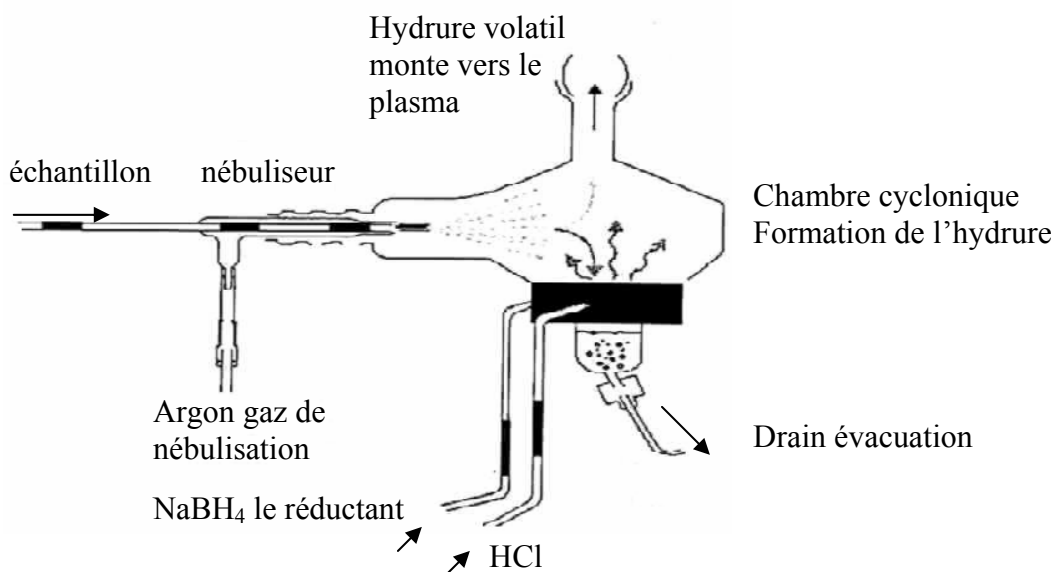


Figure n°II-7 : principe de la chambre « CMA »

Les conditions opératoires sont :

- débit de gaz plasmagène : 12 l/min
- débit de gaz de gainage : 0.2 l/min
- débit de gaz porteur : 0.8 l/min pour une pression de 3 bars
- débit d'échantillon : 1 mL/min
- débit NaBH₄ : 0.5 à 1 mL/min
- débit drain : jusqu'à 8 mL/min
- débit HCL : 0.6 mL/min
- longueur d'onde : arsenic 193.695nm, antimoine 206.833 nm, étain 189.93 nm
- mode : max 1/1 (un point de calcul sur un point mesure)
- nébuliseur tangentiel en Téflon
- nombre d'intégration : 5
- temps d'intégration : 3 s
- puissance plasma : 1100 W

III.3. Validation des méthodes

III.3.1. Limites de détection

Une évaluation des limites de détection liées à nos propres appareils et pour les éléments à analyser a été entreprise. Pour cela, il est nécessaire de définir pratiquement ce qu'est la limite de détection et comment la calculer.

On peut distinguer deux types de limites de détection :

- la LD de la technique analytique utilisée. Elle est calculée à partir de blanc acide et permet de définir la limite de détection liée aux caractéristiques de la technique analytique ;
- la LD de la méthode. Elle est calculée à partir de filtres vierges préparés selon la même procédure que les échantillons environnementaux. Elle prend en compte les caractéristiques de la technique analytique, mais aussi les impuretés ou/et les interférences induites par la préparation des échantillons.

Ainsi, une série de 7 filtres vierges a été analysée dans les mêmes conditions que les échantillons prélevés sur le terrain. L'écart type sur les analyses de ces filtres est appelé σ_{blanc} . La limite de détection de la méthode d'analyse est :

$$LD = 3 * \sigma_{\text{blanc}}$$

Les résultats de cette étude sont montrés dans le tableau n° II-8 :

Tableau n°II-8 : Limites de détection de la méthode analytique calculées à partir de sept blancs (filtre). * correspond aux éléments analysés en AAS.

éléments	Cd [*]	Pb [*]	Cu	Zn	Ni	Ba	Mn	Fe	Mg
LD (ppb)	0.003	0.08	0.9	16.9	4	1.3	0.044	15.8	2.3
éléments	V [*]	Ti	Ca	Al	Na	K [*]	As	Sn	Sb
LD (ppb)	0.2	0.2	43.8	9.3	98.9	38.2	0.1	1.2	0.91

(Ces limites de détection obtenues avec les filtres du Partisol Plus ont été utilisées pour les mesures élémentaires réalisées sur les filtres du Dékati et de l'impacteur en cascade HVS, les blancs réalisés à partir des filtres du Dékati et de l'impacteur en cascade HVS montrent aucune contamination)

III.3.2. Taux de recouvrement

Pour connaître le rendement de l'attaque choisie, des tests ont été réalisés à partir de 5 répliques de matériaux certifiés de référence (NIST ASH n°3 et Urban Particulate Material 1648). Les résultats des taux de recouvrement sont présentés dans le tableau n° II-9. Ces taux de recouvrement représentent le rapport entre les concentrations élémentaires analysées par nos soins et une valeur de référence.

Tableau n° II-9 : Taux de recouvrement

Eléments	Urban Particulate Material 1648		Ash n° 3	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
Cu	99.6	5.3	99,3	5.4
Pb	99.9	8.2	100.7	1.5
Cd	71,5	5.7	96.8	3.8
Zn	91.2	5.5	99.7	9
Ni	97.8	7.7	140.3	10.9
Fe	94.1	3.7	103.7	3.4
Al	60.3	3.1	100.9	2.3
Ba	74.4	2.3	126.7	6.6
Mn	87.2	4.9	99.7	1.5
V	92.0	5.5	130.8	5.8
K	71.9	3.9	98.1	10.4
Ti	49.8	2.7	132.6	21.8
Ca	-		102,0	1.3
Mg	85.3	3.4	105.2	2.0
Na	67.2	8.3	100.0	8.9

Les taux de recouvrement sont dans l'ensemble acceptables. Les concentrations de références sont mesurées à partir d'une prise d'essai de 100 mg de matière alors que nous avons utilisé des échantillons de 1 à 20 mg pour nous approcher des conditions réelles. Ainsi l'homogénéité de l'étalon n'est pas garantie ce qui peut expliquer les variations importantes des taux de recouvrement (écart-type élevé, Ni, Ti, K). De plus les incertitudes liées à la pesée de l'échantillon et à l'analyse sont d'autant plus importantes que les prises d'essai sont petites.

CONCLUSION GENERALE

Ce chapitre a permis de faire le point sur l'ensemble des campagnes de prélèvement, des méthodes de prélèvement et d'analyse.

Dans un premier temps, un point sur le contexte géographique (relief, météorologie, géologie et industrie) de la zone d'étude a été réalisé pour connaître l'environnement dans lequel le travail est effectué. Dans un second temps, une attention particulière a été apportée à l'UIOM de Toulon afin de connaître son fonctionnement et les niveaux de concentration des métaux lourds à l'émission. Il en résulte que l'UIOM de Toulon possède les dernières techniques d'épuration des gaz et de dépoussiérage et qu'elle respecte dans l'ensemble les normes établies à l'émission avec toutefois l'existence de certains dysfonctionnements qui engendrent des émissions importantes de produits toxiques et notamment les métaux lourds.

La suite du chapitre présente les campagnes de prélèvement et les procédures d'échantillonnage et d'analyse, ce qui est résumé dans la figure n°II-8 ci-dessous :

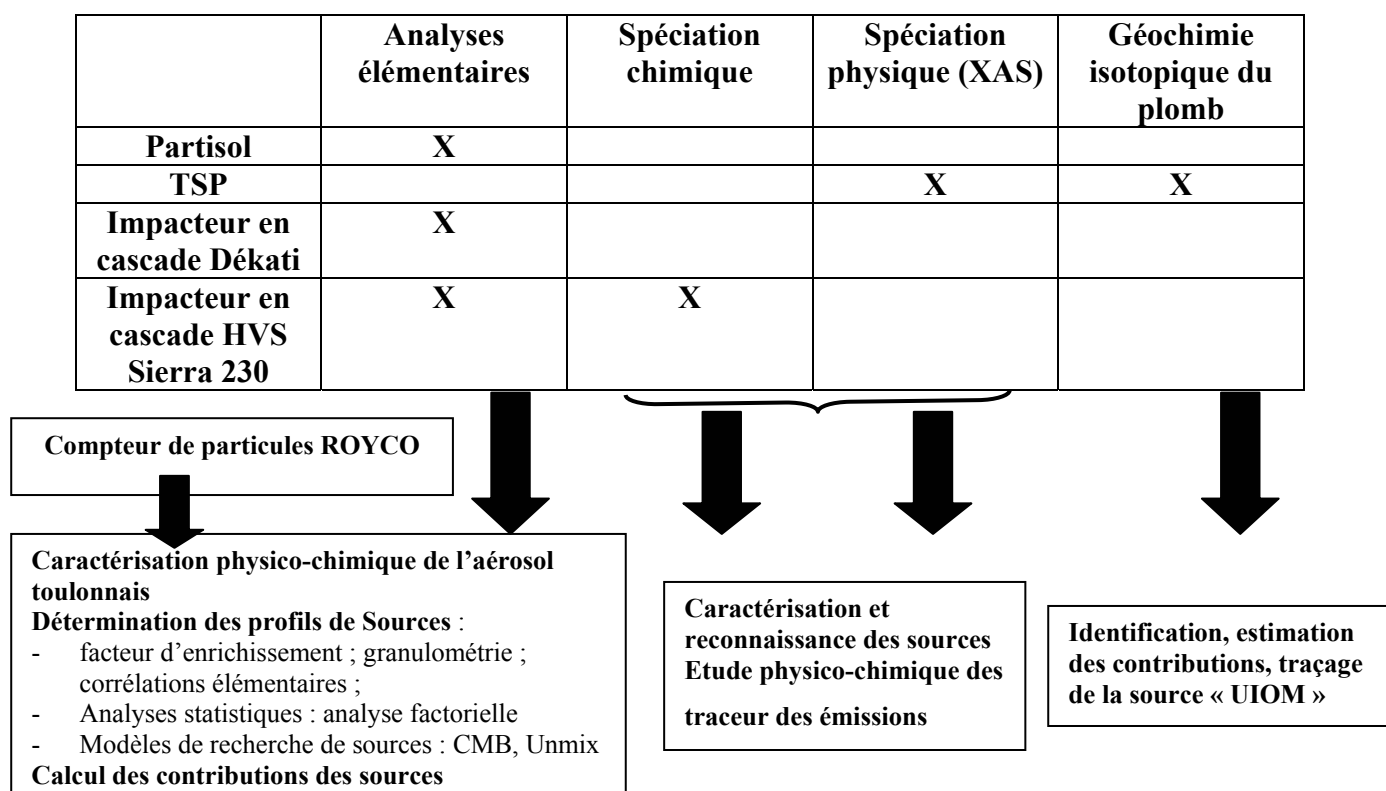


Figure n°II-8 : Récapitulatif des échantillons, des techniques analytiques et des méthodes d'analyse des données ainsi que les buts de l'étude.

Le choix des sites de prélèvement ne s'est pas fait au hasard, les paramètres météorologiques et les résultats d'une modélisation de la dispersion du panache de l'UIOM de Toulon ont été pris en compte ainsi que des caractéristiques pratiques telles que l'accessibilité et la sécurité des sites. Les méthodes analytiques ont été choisies pour leurs faibles limites de détection et les éléments à analyser ont été sélectionnés pour leur possible appartenance à des sources pouvant être présentes dans le contexte industriel, urbain, côtier et agricole de l'étude. Toutes ces méthodes de prélèvements ont été utilisées dans un but précis pour l'utilisation d'une technique analytique déterminée qui servira à répondre à une ou plusieurs questions précises comme la montre la figure n°II-8.

Les bases de l'étude étant établies, le prochain chapitre portera sur la caractérisation du milieu et donc de l'aérosol toulonnais.

- Arrêté du 20 septembre 2002. Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux, NOR : DEVP0210351A.
- Chow, J.C., 1995. Measurement methods to determine compliance with air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45: 320-382.
- Dedik, A.N. et Hoffmann, P., 1992. Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 26A(14): 2545-2548.
- DRIRE, 2000. Plan de Protection de l'Atmosphère, département du Var, avant-projet. 1025, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Marseille.
- Horvath, Z., Lasztity, A. et Varga, I., 1992. The role of spectrochemical analysis in the determination of the composition of atmospheric precipitation and aerosols samples in remote environments. *Microchemical Journal*, 46: 130-135.
- INSEE, 1990. RP-1990, INSEE.
- Karg, F., Huglo, C., Coupé, J. et Debakre, G., 2000. Evaluation détaillée des risques pour la santé dans les études d'impact et sur des sites pollués. Réalisation technique et scientifique approche juridique. *Déchets - Sciences et Techniques*, 19: 23-36.
- Nieuwenhuize, J. et Poley-Vos, C.H., Van Der Akker, A. H., Van Delf, W., 1991. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soils, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst*, 116: 347.
- Nomizu, T., Kaneco, S., Tanaka, T., T., Y. et Kawaguchi, H., 1993. Determination of femto-gram amounts of zinc and lead in individual airborne particles by inductively couple plasma mass spectrometry with direct air sample introduction. *Analytical Sciences*, 9: 843-846.
- Otoshi, T., Izumukawa, Y. et Ino, O., 1993. Determination of aluminium in high-concentration aerosol collected on quartz fiber filters by instrumental neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences*, 9: 415-417.
- Rahmalan, A., Abdullah, M.Z., Sanagi, M.M. et Rahid, M., 1996. Determination of heavy metals in air particulate matter by ion chromatography. *Journal of chromatography*, A(739): 233.
- Robache, A., 2001. Caractérisation des aérosols dans l'air ambiant : application à la recherche de sources, Université des sciences et techniques de Lille, Ecole des Mines de Douai, Lille, 194 pp.
- Robache, A. et Mathé, F., 2000. Conditions de prélèvements des particules en vue de l'analyse des métaux, Ecole des Mines de Douai, Douai.
- Rouïl, L., 2002. Evaluation des retombées atmosphériques issues de l'UIOM de Toulon. INERIS DRC-02-30420-LRI, INERIS, Verneuil-en-halatte.
- Viala, A., Cano, J.P., Gouezo, F., Sauvé, J.M., Bourbon, P. et Mallet, B., 1978. Approche méthodologique du dosage du plomb, du cadmium et du chrome dans les poussières atmosphériques par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. *Pollution Atmosphérique*, 78: 115-119.
- Wang, C.F., Miao, T.T., Perng, J.Y., Yeh, S.J. et al., e., 1989. Multi-element analysis of airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, 114: 1067.

**CHAPITRE III :
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE
L'AEROSOL TOULONNAIS**





CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'AEROSOL TOULONNAIS

La partie précédente décrit les stratégies de prélèvement et d'analyse employées pour nos campagnes. Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats de ces campagnes en terme de concentrations en PM_{10} et en éléments traces métalliques puis une étude sur les caractéristiques physico-chimiques et comportementales de l'aérosol toulonnais afin de mieux cerner le type d'aérosols présents dans l'atmosphère toulonnaise et les sources potentielles influençant les sites de prélèvement.

I. Concentrations en PM_{10} dans l'aérosol toulonnais

I.1. Validation des résultats

Les concentrations massiques en PM_{10} ont été évaluées par pesée des filtres échantillonnés avant et après le prélèvement. Divers problèmes peuvent intervenir lors du prélèvement ou de la pesée, ce qui a pour conséquence une mesure erronée de la masse des particules collectées. Le bon déroulement de la pesée a été vérifié par l'utilisation d'un témoin balance (Cf. chapitre précédent). Le système de prélèvement possède des sécurités et messages d'alerte et aucun incident n'a été décelé durant la durée des collectes.

Pour s'assurer toutefois, d'une bonne estimation des masses de particules collectées par l'ensemble du protocole installé, une mise en relation des données collectées avec celles fournies parallèlement par un préleveur de type TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance 1400A de Rupprecht et Pataschnick), utilisé par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'échelle nationale, est réalisée. Les deux appareils de prélèvement, le Partisol Plus et le TEOM ne fonctionnent pas sur le même principe. Cette différence de mode de prélèvement engendre une évaluation des niveaux de concentrations non similaire pour les deux systèmes mais cela n'influence pas l'évolution au cours du temps de la concentration particulaire. Les données TEOM utilisées viennent d'un appareil appartenant au réseau de surveillance de la qualité de l'air, AIRMARAIX, situé en centre ville (Hôpital Chaluçet) et qui correspond à un site urbain de fond comme l'ensemble des sites retenus pour l'étude.

Nous baserons donc notre étude comparative sur les données prélevées à Chalucet en centre ville de Toulon.

Avant toute comparaison, il faut que les deux systèmes de prélèvement satisfassent à un certain nombre de critères retenus par un groupe de travail européen (Williams et Bruckmann, 2001) qui sont :

- le coefficient de corrélation au carré r^2 doit être supérieur à 0.8 ;
- ordonnée à l'origine b doit être inférieure à 5 ou peu supérieur ;

Le respect de ces critères indique que les deux méthodes de prélèvement sont équivalentes. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau n° III-1: Critères de validation des méthodes de prélèvement à partir des prélèvements réalisés à Chalucet

	site 4
r^2	0.9
b	2.9

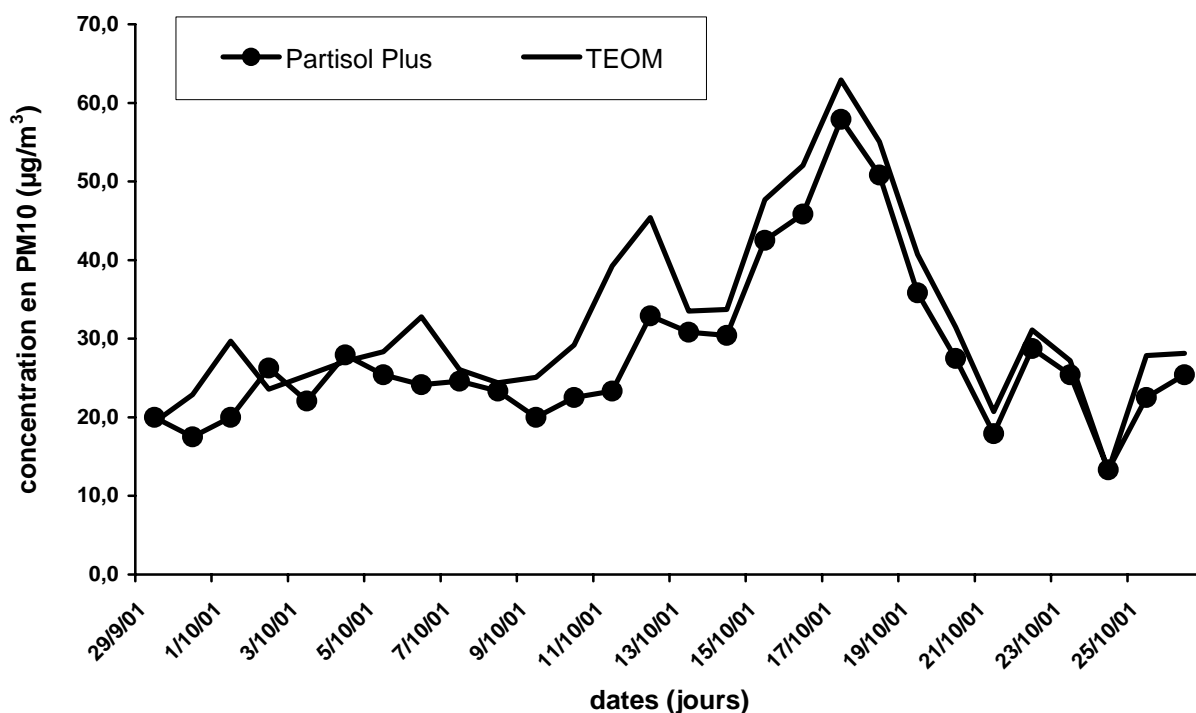


Figure n° III-1 : Evolution des concentrations en PM_{10} à Chalucet lors de la première campagne de prélèvement, comparaison TEOM-Partisol

La figure n° III-1 confirme que le procédé d'échantillonnage utilisé lors de l'étude est équivalent au TEOM. En effet, les courbes représentant l'évolution des concentrations en

PM₁₀ au cours du temps se superposent. La méthode de mesure des concentrations en PM₁₀ peut donc être considérée comme valide.

I.2. Résultats dans un contexte plus global : normes françaises et bibliographie

Les concentrations en PM₁₀ prélevées à Toulon sont en accord avec celles trouvées lors de nombreuses études réalisées dans les centres urbains d'Europe et du monde entier (en prenant en compte un nombre d'habitants à peu près équivalent) (Cf. tableau n° III-2).

Tableau n° III-2 : Concentration moyenne annuelle en PM₁₀ dans différents centres urbains du monde entier.

pays	villes	année	nature du site	PM10 (µg/m ³)	source	bibliographie
France	Toulon	2001-2002	urbain		notre étude	
	site 0 : maison de la Qualité	2001	urbain	22	notre étude	
	site 1 : collège Marquisanne	2001	urbain	27	notre étude	
	site 2 : stade Bon Rencontre	2001-2002	urbain	27	notre étude	
	site 3 : au nord de l'UIOM	2001	urbain	25	notre étude	
	site 4 : Hôpital Chalucet	2001	urbain	28	notre étude	
	site 5 : école de la Tauriac	2002	urbain	24	notre étude	
France	Port-de-Bouc	2000	industriel urbain -	28	Métaux Lourds	(Noack et al., 2001)
	Marseille	2000	industriel	31	ADEME	
France	Grenoble	2000	urbain	23	MATE/ASCOPARG	
Estonie Irlande Suède UK San Salvador Nicaragua Panama	Lens	2000	urbain	20	MATE	(Baladasano et al., 2003)
	Nantes	2000	urbain	18	MATE/AIRPL	
	Rennes	2000	urbain	16	MATE/AIR BREIZH	
					MATE/AIRNORMAN	
	Rouen	1999-2001	urbain	21	D	
	Toulon	2000	urbain	28	MATE/AIRMARAIX	
	Tallinn	1998-1999	urbain	40	Airbase	
	Dublin	1993-2000	urbain	27	WRI/Airbase	
	Stockholm	1999	urbain	30	Airbase	
	Glasgow	2000	urbain	28	NETCEN	
	San Salvador	2000	urbain	45	Cepis	
	Managua	2000	urbain	65	Cepis	
	Panama	2000	urbain	57	Cepis	
Taiwan	Taichung	2002	rural - industriel	62		(Fang et al., 2003)
Crête	Thessalonique	1994-1995	urbain - industriel	127		(Manoli et al., 2002)

pays	villes	année	nature du site	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	source	bibliographie
Espagne	Monagrega Sorita	2000	rural	17		(Rodriguez et al., 2002)
		2000	rural	12		
France	Paris	1997	urbain	58		(Ruellan et Cachier, 2001)
UK	Londre Marylebone Road	1997-1998	urbain fond	36		(Harrison et al., 2001)
	Londre Bloomsbury	1997-1998	urbain	26		
UK	Rochester	1997-1998	rural	19		(Harrison et al., 2001)
	Harwell	1997-1998	rural	17		
	Hodge-Hill Birmingham	1994-1997	urbain fond	22		
UK	Lizard	1995-1996	côtier	20		(Turnbull et Harrison, 2000)
	Pershore	1995-1997	rural	20		
	Birmingham	1995-1998	urbain	24		
	Lichfield	1995-1999	rural	24		
Espagne	La Coruna	1994	industriel	25		(Beceiro-Gonzalez et al., 1997)
Pays Bas	Wageningen	1994	urbain - industriel	39		(Janssen et al., 1997)
	Arnhem	1994	urbain	74		

Comme le montre la figure n°III-2, du point de vue des normes européennes et françaises, la limite annuelle de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne n'est pas dépassée puisque la concentration moyenne est de $25.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lors de la première campagne et de $24.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lors de la seconde, l'objectif qualité de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle est respecté.

Seuls 4 dépassements de la limite journalière ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ont été enregistrés le 6/07/01, $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (site 1), le 17/10/01, $57.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (site 4), le 18/10/01, $50.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (site 4) et le 24/06/02, $50.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (site 2) (Cf. figure n° III-2).

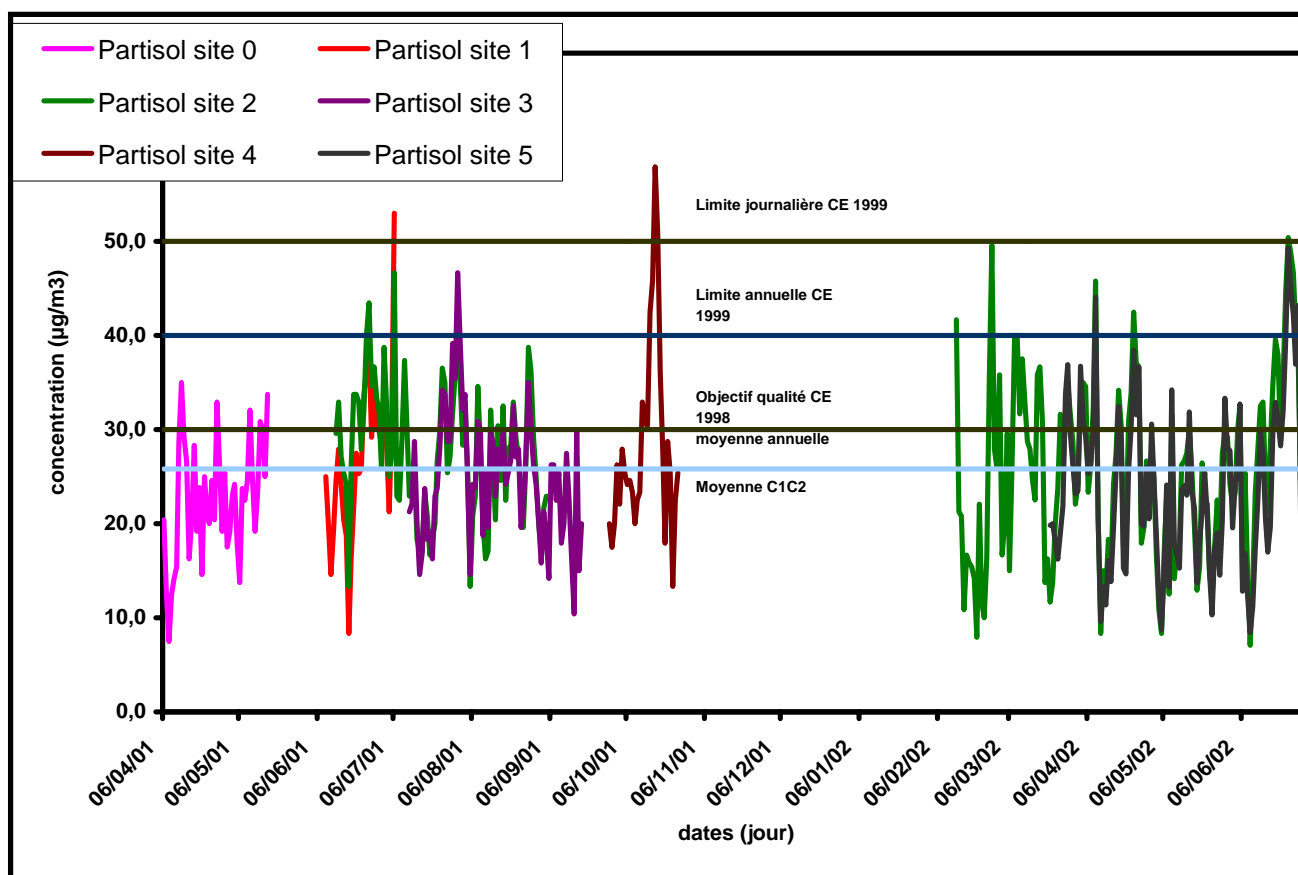


Figure n° III-2 : Evolution temporelle des concentrations en PM_{10} sur les différents sites de prélèvement et limites annuelles et journalière CEE. Moyenne C1C2 : moyenne des concentrations en PM_{10} calculée sur les deux campagnes de prélèvement.

I.3. Variations spatiales et temporelles

Les moyennes enregistrées sur les différents sites de prélèvement au cours des deux campagnes ne montrent ni de variation spatiale « inter-site d'étude », ni de variation saisonnière. La comparaison avec d'autres villes comme Aix-en-Provence ou Marseille montrent une homogénéité de la concentration en PM_{10} (Cf. Tableau n° III-3).

Tableau n° III-3 : Concentration moyenne en PM_{10} . * La fayette site urbain de fond, ** Foch site urbain de proximité. * première campagne de prélèvement, ** seconde campagne de prélèvement

Lieux et période	C1*	C2**	Site 2 C1	Site 2 C2	Site 1 C1	Site 3 C1	Site 0 C1	Site 4 C1	Site 5 C2	
Moyenne PM ₁₀ (µg/m ³)	25.8	24.9	27.6	25.6	26.6	25.0	22.5	28.0	24.0	
Lieux et période	Toulon						Aix-en-Provence		Marseille	
	Chalucet		La Fayette*		Foch**					
Moyenne PM ₁₀ (µg/m ³)	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
	27.3	28.2	31.1	28.9	36.2	36.6	26.6	23.3	32.8	29.2

Il est à noter cependant que le site Foch enregistre des concentrations supérieures aux autres sites, ceci étant dû au caractère de proximité du site donc beaucoup plus influencé par le trafic routier que les autres sites dits « urbains de fond ».

D'autre part ce tableau montre que d'une campagne à l'autre, la moyenne des concentrations en PM_{10} passe de $25.8 \mu g/m^3$ en 2001 à $24.9 \mu g/m^3$ en 2002. D'une année sur l'autre, la concentration en PM_{10} pour la même période de prélèvement (06/04 au 2/07) est de $25.0 \mu g/m^3$ en 2001 et de $25.6 \mu g/m^3$ en 2002. Ainsi une campagne d'environ 5 mois donne des concentrations reproductibles d'une année sur l'autre. Il n'existe pas non plus de variation saisonnière notable :

- hiver : $24.1 \mu g/m^3$
- printemps : $24.8 \mu g/m^3$
- été : $24.9 \mu g/m^3$
- octobre : $28.8 \mu g/m^3$

En comparant les résultats obtenus lors de cette étude à ceux d'autres travaux (Turnbull et Harrison, 2000; Harrison et al., 2001; Noack et al., 2001) (Cf. figure n° III-3), il en ressort que Toulon est à mettre en relation d'une part avec les sites d'Aix-en-Provence C et D, Marseille 1 et 2, de Londres Bloomsbury et Birmingham au point de vue de leur faible variation inter-saisonnière. D'autre part, l'allure générale de la courbe de Toulon et les niveaux de concentration sont comparables à ceux de Birmingham, Londres Bloomsbury, Aix-en-Provence C et D site urbain de fond (sauf pour Aix-en-provence C, site de proximité) (Cf. figure n° III-3). Tous ces sites sont décrits dans le tableau n°III-4, ils présentent un caractère urbain de fond, ceci nous incite à penser que le comportement saisonnier de l'aérosol toulonnais est caractéristique d'un aérosol urbain.

Tableau n°III-4 : Caractéristiques des différents sites de prélèvement pris comme référence.

Ville	Site de prélèvement
Birmingham	dans un parc au centre ville, site de fond
Birmingham Hodge Hill	urbain de fond malgré la proximité d'une voie surélevée de fort trafic comme au site 2
Londres Bloomsbury	dans un parc dans le centre de Londres, site de fond
Lizard	site côtier
Pershore	semi rural
Lichfield	zone d'agriculture
Londres Marylebone road	urbain de proximité
Marseille 1	urbain dense de fond
Marseille 2	urbain de proximité
Aix-en-Provence C	urbain dense, site de fond
Aix-en-Provence D	urbain de proximité

(Turnbull et Harrison, 2000; Harrison et al., 2001; Noack et al., 2001)

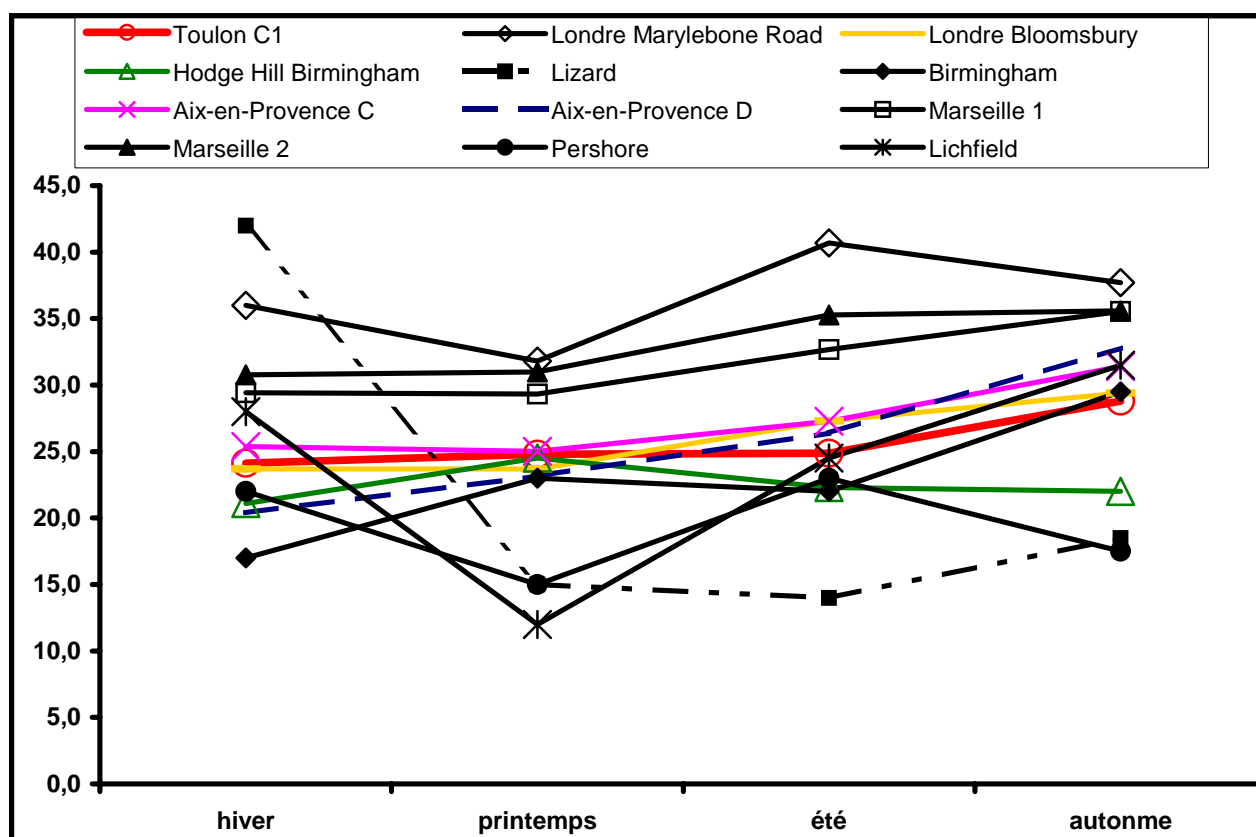


Figure n° III-3 : Variations saisonnières de la concentration en PM₁₀ en France et en Angleterre.

Il est à noter également que les concentrations en PM_{10} relevées lors des jours de semaine sont quelque peu plus élevées (+ 14.2 %) que celles enregistrées lors des jours de week-end sans que cela soit réellement significatif (Cf. figure n° III-4). Ceci est dû au fait que l'aérosol toulonnais pourrait être influencé par le trafic automobile plus dense en semaine que le week-end. Cependant, l'influence routière ne paraît pas être prépondérante.

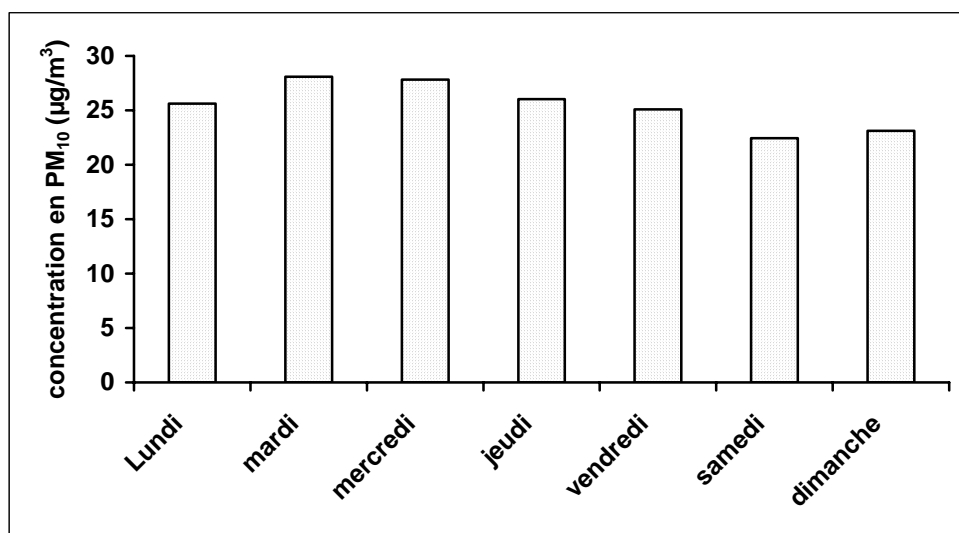


Figure n°III-4 : Evolution de la concentration en PM_{10} selon les jours de la semaine

Les homogénéités spatiales et saisonnières des concentrations en PM_{10} à Toulon se retrouvent dans des sites tels qu'Aix-en-Provence, Londres et Birmingham. Les stations de prélèvement implantées dans ces villes sont des sites urbains de fond influencés par des aérosols urbains. Ainsi, l'aérosol toulonnais est un aérosol urbain influencé en partie par les émissions automobiles.

I.4. Nombre de particules et granulométrie

Les premiers résultats obtenus avec le compteur Royco, installé au site 2, indiquent une concentration moyenne en particules très faible ($5.4 \text{ particules/cm}^3$) par rapport aux concentrations que l'on peut rencontrer dans d'autres villes (environ $10^4 \text{ particules/cm}^3$) (Morawska et al., 1998).

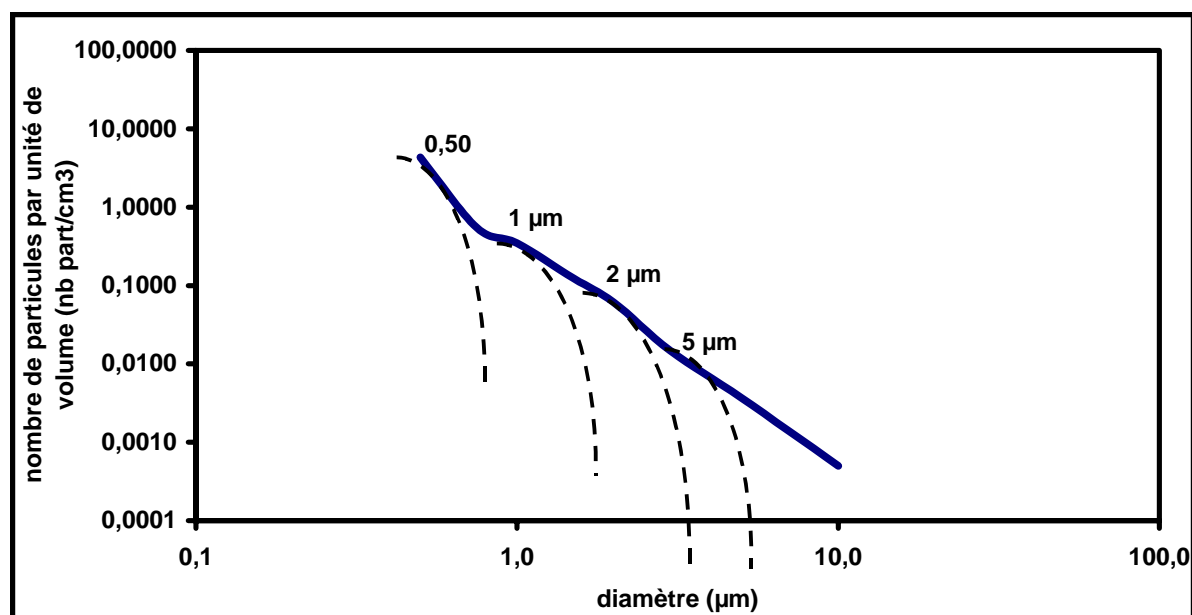


Figure n° III-5 : Nombre moyen de particule par unité de volume en fonction de leur diamètre. Cette figure est issue des comptages du compteur optique ROYCO installé au site 2.

La figure n° III-5 représentant le nombre de particules moyen par unité de volume en fonction du diamètre des particules montre que l'aérosol toulonnais est un aérosol complexe composé de deux modes dans les fines particules à 0,5 μm et à 1 μm (comprenant les noyaux d'Aikten et des noyaux de condensation formés par nucléation et accumulation) et deux modes à 2 μm et 5 μm appartenant aux particules géantes. Cet aérosol toulonnais est dominé par les aérosols fins qui représente en moyenne 96,7 % du nombre de particules collectées pendant la campagne. Ce chiffre bien qu'élevé est toutefois inférieur au pourcentage (plus de 99%) trouvé par Thomas et al. (2002) dans l'atmosphère urbaine de Brisbane (Australie)(Thomas et Morawska, 2002).

D'après l'étude de Da-Tong (1996), l'aérosol urbain possède un spectre de taille aérodynamique uni-modal avec un maximum entre 0,5 et 1 μm. Il peut y avoir différents comportements suivant l'influence purement urbaine ou urbano-industrielle des villes. Avec ces deux types de profil : le premier profil composé d'un pic étroit à environ 0,8 μm correspondant à des aérosols urbains uniquement et un second profil large centré entre 0,6 – 0,7 μm correspondant à des aérosols mixtes « urbano-industriels ». Ce dernier type d'aérosols possède un pic plus large décalé vers les plus fines particules que celui influencé uniquement par le trafic automobile et la ville (Da-Tong et al., 1996). L'aérosol toulonnais entrerait plutôt dans la seconde catégorie d'aérosol avec un pic large dans les très fines et fines particules montrant ainsi une certaine influence industrielle.

D'après l'étude réalisée par Morawska et al. (1999) sur les modalités de distribution en taille des aérosols environnementaux (Morawska et al., 1999), l'aérosol toulonnais se composerait plutôt d'un mélange d'aérosols :

- de type urbain de fond caractérisé par une faible concentration en particules, de modes principaux dans les ultra-fines particules 25-35 nm et 900-950 nm et de plusieurs modes moins importants vers 90, 200, 400, et 2000 nm ;
- d'origine naturelle pouvant venir de la mer, de la remise en suspension des sols et même de feux de forêts (mode à 5 μm).

L'évolution au cours du temps du nombre moyen de particules par unité de volume ($< 1\mu\text{m}$) reflète l'évolution du trafic routier comme le montre la figure n° III-6 : un large pic le matin s'étalant de 6h du matin à 14 h de l'après midi, puis un plateau jusqu'à 22h avec des pics secondaires vers 16h et 22h.

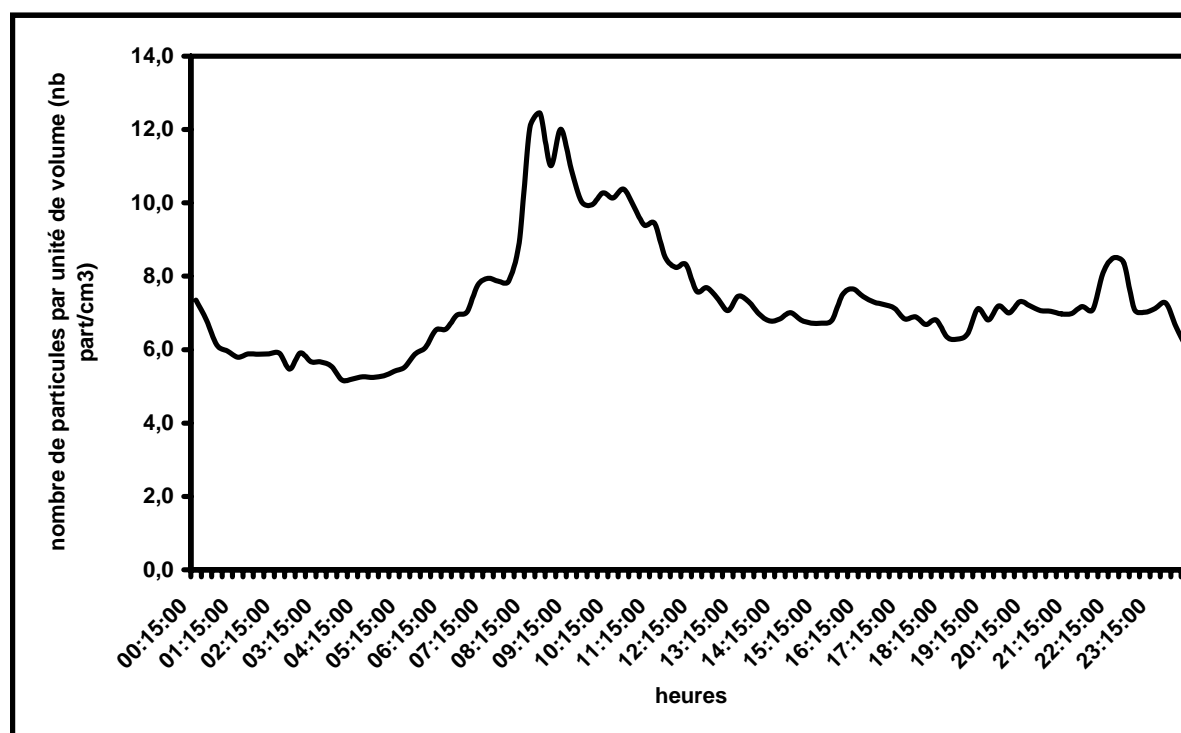


Figure n° III-6 : Evolution du nombre de particules ($< 1\mu\text{m}$) par unité de volume en fonction du temps. Cette figure est issue des comptages du compteur optique ROYCO installé au site 2. Moyenne réalisée sur 21 jours de prélèvement avec un écart-type appartenant à l'intervalle 4.4 et 16.4.

I.5. Conclusion

Ainsi, les caractéristiques en masse et en nombre de l'aérosol toulonnais reliées à celles de la littérature montrent qu'il est principalement d'influence urbaine avec une composante venant du trafic routier, ceci étant dû à la proximité de l'autoroute près du site 2 et une composante industrielle. La distribution du nombre de particules en fonction de la taille montre deux modes correspondant aux particules géantes issues de processus naturels. Ainsi, d'autres sources influencent l'aérosol toulonnais notamment des sources naturelles qui au vu de la situation et du climat de Toulon peuvent être la mer et la re-suspension de particules terrigènes.

II. Métaux lourds et autres éléments utilisés dans l'étude

II.1. Validation des résultats

II.1.1. Valeurs inférieures à la limite de détection

Certaines valeurs mesurées sont inférieures aux limites de détection des appareils analytiques. Elles créent des valeurs manquantes dans la base de données. Pour l'application de certains traitements statistiques, les données manquantes constituent un handicap. Il est donc nécessaire de les remplacer. Plusieurs solutions peuvent être envisagées : il est possible de remplacer les valeurs inférieures à la limite de détection par la limite elle-même, par une fraction de celle-ci ou bien par des valeurs permettant de reconstruire une distribution de population classique telle que la loi normale ou log-normale (Helsen , 1990). Cependant, l'erreur qui entache la mesure est parfois telle que sa signification est douteuse. Deux types de traitement ont été retenus : dans un premier temps pour tout ce qui concerne l'évaluation des niveaux environnementaux, les valeurs inférieures aux limites de détection seront considérées comme manquantes ; dans un second temps, pour ce qui concerne le traitement statistique des données par modélisation, les valeurs inférieures aux limites de détection seront remplacées par la limite de détection elle-même. Le tableau n°III-5 présente les pourcentages que représentent les valeurs inférieures aux limites de détection par élément.

Tableau n°III-5 : Pourcentages des valeurs inférieures aux limites de détection. C1 campagne 2001 et C2 campagne 2002

Elément C1	Cd	Pb	Ni	Zn	V	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe
Valeur < LD %	3.2	0	20.8	2	5.2	0	0	0.4	1.2	0.4
Elément C1	Mg	K	Ca	Na	Al	As	Sn	Sb		
Valeur < LD %	0	0.8	0	0.4	0.4	22	8.4	26		

Elément C2	Cd	Pb	Ni	Zn	V	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe
Valeur < LD %	9.9	2.1	0.4	0	1.6	0	1.6	0.4	0	0
Elément C2	Mg	K	Ca	Na	Al					
Valeur < LD %	0	0.4	0	0	0					

Elément C1+C2	Cd	Pb	Ni	Zn	V	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe
Valeur < LD %	6.5	1	10.8	1	3.4	0	0.8	0.4	0.6	0.2
Elément	Mg	K	Ca	Na	Al	As	Sn	Sb		
Valeur < LD %	0	0.6	0	0.2	0.2	22	8.4	26		

II.1.2. Valeurs extrêmes (Partisol Plus)

Certains éléments présentent des valeurs très supérieures à celles observées dans la majorité des cas, comme le montre la représentation en boîte à moustache de l'annexe C. Pour s'assurer de la validité de ces données, un traitement au cas par cas est réalisé. Une valeur importante de la concentration élémentaire ne signifie pas systématiquement une erreur dans la chaîne analytique mais peut être révélatrice d'une source. Ainsi, une valeur extrême isolée sera rejetée alors qu'une valeur extrême présente dans un groupe de donnée sera conservée. L'annexe D montre les relations éléments/PM₁₀ après repérage des valeurs aberrantes et « nettoyage ».

Le pourcentage de données extrêmes éliminées sur les deux campagnes (sur 493 données initiales, sauf As, Sn, et Sb 250) est représenté dans le tableau n°III-6 ci-dessous :

Tableau n° III-6 : Nombre de données éliminées

Eléments	Cd	Pb	Ni	Zn	V	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe	Mg
% de données éliminées	1.4	1	2.6	1.2	0.2	0.8	0.8	0.6	1	0.8	1.2
Eléments	K	Ca	Na	Al	As	Sn	Sb				
% de données éliminées	0.6	1.4	0.2	0.8	5.6	0.4	1.2				

Ainsi, après correction des données aberrantes, des valeurs inférieures à la limite de détection et des valeurs manquantes car non analysées, le tableau n°III-7 qui suit récapitule le pourcentage de données manquantes et les résultats élémentaires disponibles sur les deux campagnes de prélèvement.

Tableau n° III-7 : Récapitulatif des résultats des deux campagnes de prélèvement après validation des données.

Eléments	% valeurs manquantes			C1 et C2 (ng/m ³)				
	< LD	aberrantes	Non analysées	moyenne	médiane	Ecart-type	minimum	maximum
Cd	7.9			0.46	0.35	0.39	0.005	2.4
	6.5	1.4	0					
Pb	2.0			7.5	6.2	4.8	0.68	34.3
	1	1	0					
Ni	13.4			36.6	24.4	40.1	4.1	233.5
	10.8	2.6	0					
Zn	2.2			78.6	69.5	43.0	17.7	262.3
	1	1.2	0					
V	3.6			6.9	5.7	4.4	0.7	25.9
	3.4	0.2	0					
Ti	0.8			6.2	4.9	4.2	0.94	25.4
	0	0.8	0					
Ba	1.6			8.4	7.8	4.4	1.4	26.2
	0.8	0.8	0					
Cu	1.0			19.1	16.7	11.3	2.7	76.5
	0.4	0.6	0					
Mn	1.6			13.5	11.6	8.2	0.6	46.6
	0.6	1	0					
Fe	1.0			577.3	515.9	302.6	79.2	1913.2
	0.2	0.8	0					
Mg	1.2			145.8	137.5	65.1	4.6	359.3
	0	1.2	0					
K	3.4			137.4	128.1	63.1	42.2	414.6
	0.6	0.6	2.2					
Ca	2.0			1340.4	1290.2	686.7	60.0	3474.6
	0	1.4	0.6					
Na	1.0			1361.6	1122.1	909.1	174.9	5238.0
	0.2	0.2	0.6					
Al	0.8			207.6	176.6	138.6	19.9	1083.0
	0.2	0.6	0					
As	29.2			1.02	0.86	0.66	0.14	3.8
	22	5.6	1.6					
Sn	9.6			9.8	6.5	10.8	1.3	68.9
	8.4	0.4	0.8					
Sb	27.2			3.4	3.0	1.75	0.97	11.2
	26	1.2	0					

Comme le montre le tableau ci-dessus quelques éléments comme le nickel, l'arsenic, l'étain et l'antimoine présentent de nombreuses données manquantes. Ceci est dû à un nombre important de mesures inférieures à la limite de détection. De plus les éléments comme l'arsenic, l'étain et l'antimoine ont dû être analysés par génération d'hydruire ce qui peut entraîner un biais important mais non évaluable dans la comparaison de l'ensemble du jeu de données. Ainsi, les concentrations en arsenic, étain et antimoine analysées uniquement lors de la première campagne n'ont pas été considérées dans la suite du traitement statistique.

Outre le grand nombre de valeurs manquantes, le nickel présente un écart-type supérieur à la moyenne arithmétique (respectivement 40.1 et 36.6). De plus, l'évolution au cours du temps des concentrations élémentaires montre une certaine cohérence entre les sites pour tous les éléments sauf le nickel pour lequel il n'y a pas de cohérence inter-sites d'étude. Du fait des nombreuses incohérences entourant les résultats obtenus pour le nickel, la forte variabilité des mesures en amplitude et dans le temps, l'absence de relation avec les autres espèces analysées et le nombre de données manquantes importantes, le nickel a été écarté de la suite de l'étude.

II.2. Résultats des concentrations élémentaires

Les concentrations élémentaires de la fraction PM_{10} sont représentées dans le tableau n° III-8 ci-dessous. Les valeurs observées pendant les campagnes de prélèvement sont comparables à celles observées dans différents endroits du globe et notamment en Europe pour des sites similaires. En ce qui concerne le respect des normes dans l'air ambiant fixées par la directive européenne CE de 1996, tous les métaux analysés lors de cette étude, visés par cette directive et par la future directive fille, à savoir le cadmium, le plomb et l'arsenic respecte les normes prévues dans ces directives.

Tableau n°III-8 : Concentrations élémentaires en ng/m³ de la fraction PM₁₀ en France et dans le monde.

Typologie du site Localisation	Cette étude urbain Toulon-France	Airmaraix Urbain de fond Marseille ST Louis 2001-2002 même période que notre étude	(Hu et al., 2003) urbain industriel voisinage UIOM Taïwan	(Singh, 2002) urbain influence côtière Etats-Unis	(Manoli et al., 2002) urbain côtier Grèce	(Fernandez Espinoza et al., 2002) urbain Séville Espagne	(Robache, 2001) industriel urbain France	(Sandroni et Mignon, 1997) rural côtier Vignola- France
Période de mesure	2001-2002		2002	sept 2000- janv 2001	1994-1995	1996-1997	1998-1999	1994
Cd	0,46	2,2	4,05	- -	0,98	0,21	1,7	0,11
Pb	7,5	23,6	98,9	12,5 7,06 39,7	156	43,7	69,5	8,8
Zn	78,6	-	318	24,3 5,8	546	-	99,9	11,8
V	6,9	-	10,9	6,3 32,2	47,9	-	6,1	-
Ti	6,2	-	13,1	75,1 59,1	-	3,17	41,6	-
Ba	8,4	-	62,3	71,5 20,4	-	-	32,4	-
Cu	19,1	31,1	99,4	12,7 13,4	258	9,57	13,7	1,9
Mn	13,5	-	52,5	16,5 446,6	47	7,43	9,5	1,7
Fe	577,3	-	873	907,3	588	260,8	308	119,5
Mg	145,8	-	402	- -	-	173,1	117	-
K	137,4	-	-	162,8 348,8	-	-	189	-
Ca	1340,4	-	-	245,3 746,6	-	954	366	-
Na	1361,6	-	-	139,9 165,4	-	-	-	-
Al	207,6	411,6	534	386,5 610,5	-	-	-	109,4
As	1,02	2,1	5,57	- -	2,11	-	-	-
Sn	9,8	-	-	29,0 14,9	-	-	-	-
Sb	3,4	-	-	- -	-	-	-	-

Tableau n°III-8 suite : Concentrations élémentaires en ng/m³ de la fraction PM₁₀ en France et dans le monde.

	(Beceiro-Gonzalez et al., 1997)	(Janssen et al., 1997)	(Person et al., 1995)	(Chester et al., 1990)	(Krivan et al., 1990)
Typologie du site	industriel urbain	urbain	urbain voisinage UIOM	influence urbain	urbain
Localisation	Espagne	Pays-Bas	France	Cap Ferrat-France	Allemagne
Période de mesure	été 1994	1994	1994	1989	1989
Cd	0,92	-	2,4 3,3 69	0,36	-
Pb	27	-	56 108 118	58	-
Zn	7,4	150 197 9		41	-
V	15,8	6	-	-	181
Ti	-	-	-	-	10,7
Ba	-	-	-	-	23,2
Cu	-	29 213 18	14 12 6,4	6,2	-
Mn	7,6	28 578	4,8	11	54,2
Fe	420	1901	-	320	1722
Mg	-	- 404	-	-	-
K	-	361	-	-	333
Ca	-	- 217	-	-	855
Na	-	346	-	-	-
Al	-	-	- ND ND	370	-
As	-	-	-	-	-
Sn	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-

II.3. Facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (EF) ont déjà été utilisés pour déterminer les sources des différents composants des aérosols (Wiersma et Davidson, 1986). C'est pourquoi ce paramètre a été choisi pour essayer de définir les sources des différents composants des particules atmosphériques. Dans ce travail, les facteurs d'enrichissement sont calculés par rapport à trois types de sources, une source d'origine crustale, une d'origine marine et la dernière d'origine anthropique : les cendres de l'UIOM de Toulon. L'élément utilisé pour le calcul des facteurs d'enrichissement par rapport à la source crustale est l'aluminium avec comme référence pour les rapports élémentaires ceux de Mason (1966). Les facteurs d'enrichissements par rapport à la source marine sont calculés à partir du sodium pris comme

élément de référence d'après Brown et al. (1991) (Brown et al., 1991). Les facteurs d'enrichissement par rapport à la source UIOM sont calculés à partir du cadmium, du plomb et du zinc pris comme éléments de référence avec les rapports élémentaires mesurés dans les cendres des filtres à manche et dans le filtre prélevé en cheminée. En effet, les EF_{Al} pour les cendres et le filtre prélevé en cheminée présentent de fortes valeurs pour le cadmium, le zinc et le plomb ainsi que pour le cuivre (Cf. tableau n° III-9) de plus dans la littérature le cadmium, le plomb et le zinc sont souvent cités comme éléments traceurs des émissions des UIOM (Cf. chapitre I).

Tableau n° III-9 : Facteurs d'enrichissement par rapport à l'aluminium calculés dans les cendres sous filtres à manche et dans le prélèvement fait dans la cheminée.

	Cd	Pb	Zn	V	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe	Mg	K	Ca
EF_{Al} cendres	4138	1328	685	0.3	3	5	50	2	0.5	2	8	18
EF_{Al} filtre	2941	861	1573	4	1.5	12	2423	—	45	1	9	15

Les facteurs d'enrichissement (médiane des EF_{Al} calculés à partir des données des campagnes C1 et C2) par rapport à la source crustale peuvent être classés selon trois catégories :

- la première, regroupant les éléments ayant un fort EF : le **cadmium** (EF_{Al} : 843), le **plomb** (EF_{Al} : 223), le **zinc** (EF_{Al} : 452) et le **cuivre** (EF_{Al} : 136). Ces éléments montrent un fort enrichissement par rapport à la source terrigène, leur origine principalement anthropique est bien marquée ;
- la deuxième, regroupant les éléments ayant un $EF > 7$: le **vanadium** (EF_{Al} : 20), le **calcium** (EF_{Al} : 16) et le **baryum** (EF_{Al} : 8). Selon Gao et al. (2002) si le facteur d'enrichissement est supérieur à 5, l'élément possède une fraction non crustale. Lee et al. (1994) fixent la limite à 7 et au-dessus de 10, l'élément est majoritairement d'origine anthropique. Compte tenu du contexte de l'étude, le vanadium apparaît avoir une origine anthropique certaine provenant peut-être du trafic automobile ou de la production d'aérosols secondaires ; le calcium serait d'origine mixte du fait de l'environnement calcaire du site d'étude et de la présence de l'UIOM qui utilise du lait

de chaux comme purificateur de gaz d'émission ; le baryum serait plutôt d'origine terrigène mais l'origine anthropique due à la présence de l'UIOM n'est pas à exclure ;
 - la dernière, composée d'éléments à faible facteurs d'enrichissement (<5) : le **manganèse** ($EF_{Al} : 5$), le **fer** ($EF_{Al} : 4$), le **magnésium** ($EF_{Al} : 3$), le **potassium** ($EF_{Al} : 2$) et le **titane** ($EF_{Al} : 0.5$). L'origine naturelle de ces éléments est évidente.

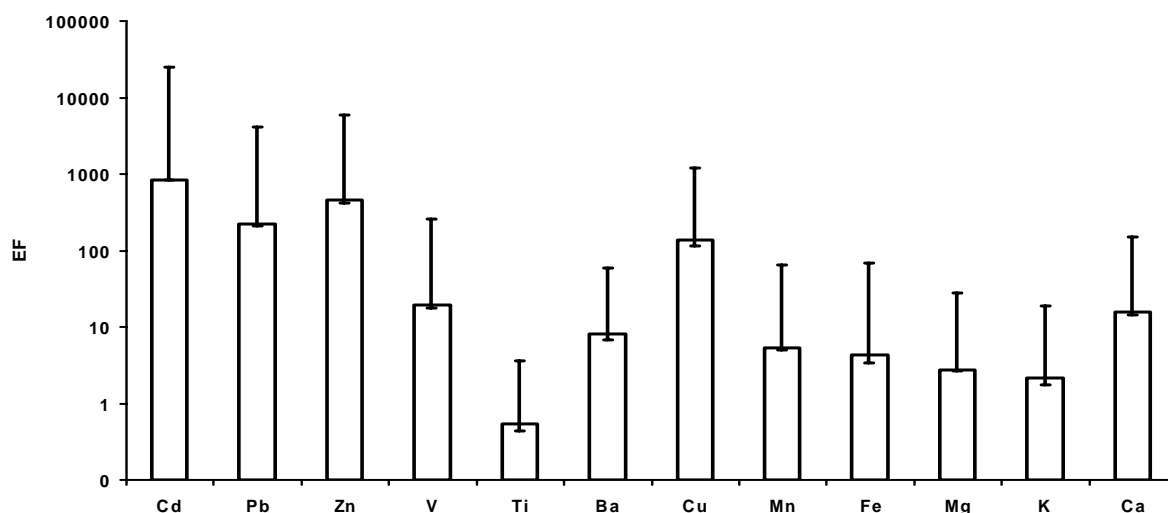


Figure n°III- 7: Facteur d'enrichissement des particules atmosphériques, PM_{10} , par rapport à la croûte terrestre (Al). Les extrémités des barres correspondent aux extréma et le sommet des histogrammes à la médiane.

L'origine naturelle de certains éléments comme le magnésium et le potassium n'est pas seulement constituée par un apport de poussières de sols mais peut également être d'origine marine. Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport au sodium pris comme référence de la source marine montre bien l'origine de cette source avec des EF_{Na} égaux à 1 et 3 pour le magnésium et le potassium respectivement.

Les facteurs d'enrichissement calculés à partir des concentrations élémentaires des cendres sous filtres à manche des cheminées de l'UIOM ainsi qu'à partir du filtre en cheminée montrent une évolution de l'enrichissement des concentrations comme suit :

Cendres : (moyenne des trois lignes)

V ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 290-320-90$) > **Fe** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 50-50-14$) > **Mn – Cu** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 15-15-4.5$)
 > **Ba – Mg** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 7-8-2$) > **Ca – Zn** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 4-5-1$) > **Pb – Ti – K- Cd** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 1-2-0.3$)

Le vanadium, le fer, le cuivre et le manganèse sont nettement plus enrichis dans l'air ambiant par rapport aux cendres de l'incinérateur. Cela indique l'existence d'une ou plusieurs autres sources importantes sans doute naturelles pour le fer et le manganèse, anthropique pour le vanadium et les deux pour le cuivre comme le suggèrent les valeurs des facteurs d'enrichissement des cendres ou des prélèvements ambiants par rapport à la croûte terrestre.

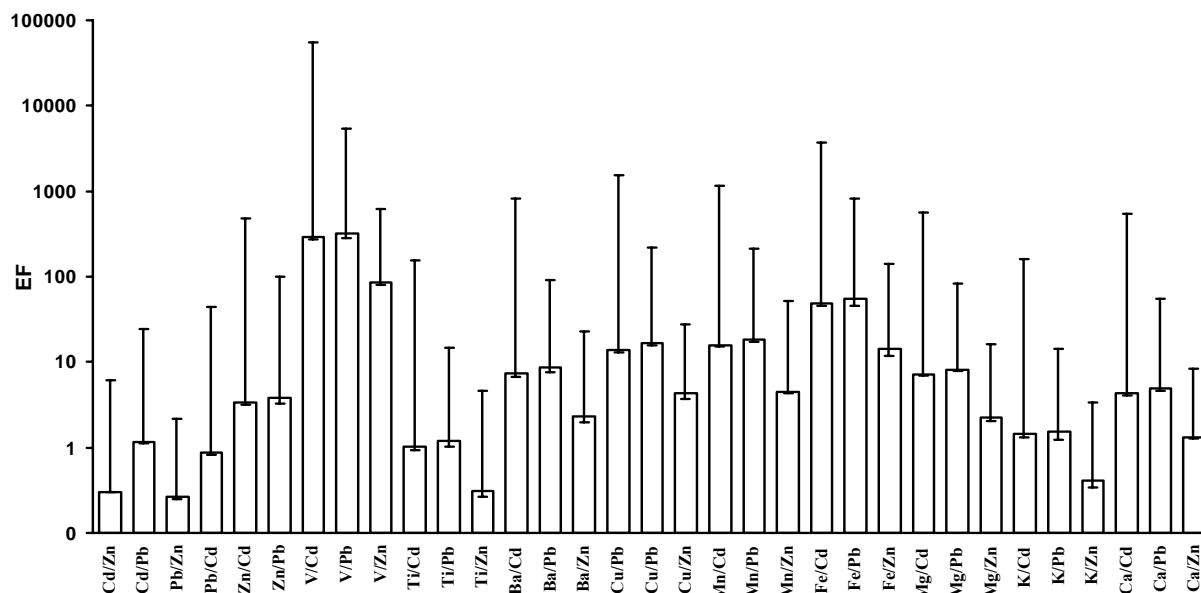


Figure n°III- 8: Facteur d'enrichissement des particules atmosphériques, PM_{10} , par rapport aux cendres de l'incinérateur (Cd/Pb et Zn). Les barres d'erreur représentent les extréma et le sommet des histogrammes la médiane.

Les autres éléments ne présentent pas d'enrichissement significatif dans l'air ambiant par rapport aux cendres avec des rapports inférieurs à 8.

La même étude a été réalisée à partir des $EF_{Cd-Pb-Zn}$ calculés par rapport au filtre prélevé en cheminée, la répartition des éléments en fonction de leur $EF_{Cd-Pb-Zn}$ est quelque peu différente :

V ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 16$) > **Mg** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 9$) > **Ca** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 4$) > **Ba** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 2.5$) > **Ti – Zn – Pb – K – Cd** ($EF_{Cd-Pb-Zn} : 1$) > **Fe – Cu** ($EF_{Cd-Pb-Zn} < 1$)

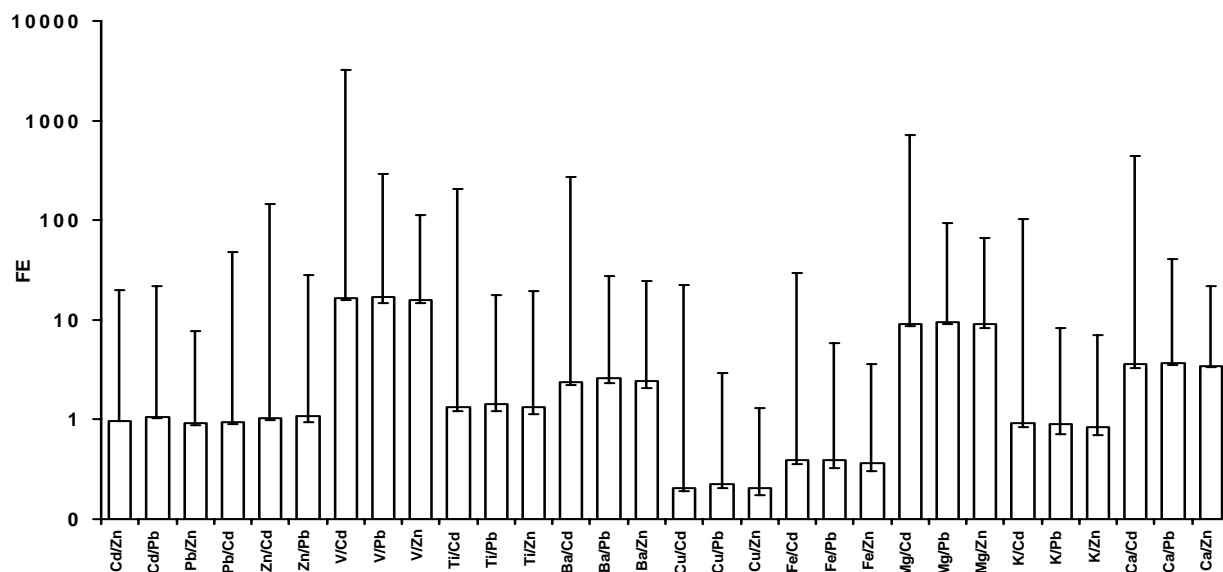


Figure n° III-9 : Facteur d'enrichissement des particules atmosphériques, PM_{10} , par rapport au filtre prélevé dans la cheminée. Les barres d'erreur représentent les extréma et le sommet des histogrammes la médiane.

Le vanadium est toujours nettement enrichi dans les prélèvements ambiants confirmant une source anthropique principale autre que l'UIOM de Toulon.

Le baryum, le magnésium, le calcium, le zinc, le plomb, le potassium et le cadmium présentent des facteurs d'enrichissement calculés par rapport au prélèvement en cheminée du même ordre de grandeur que ceux calculés par rapport aux cendres. Ces éléments peuvent donc avoir comme source d'émission l'UIOM de Toulon.

Par contre, le fer et le cuivre présentent des facteurs d'enrichissement nettement plus faibles et même inférieur à l'unité. Il y a donc un déficit de fer et de cuivre dans l'air ambiant par rapport au prélèvement sur filtre et un enrichissement par rapport aux cendres des filtres à manche. Cette différence vient sans doute du type de particules les véhiculant et de leur forme physico-chimique dans les différents échantillons ainsi que du comportement de ces éléments dans les processus de combustion et d'épuration des gaz de l'UIOM. En effet, le fer et le cuivre sont souvent retrouvés dans les mâchefers ou sous formes de chlorures plus volatils dans les cendres volantes d'où des EF_{Al} plus importants dans le prélèvement en cheminée que dans les cendres sous filtre à manche (Cf. chapitre I). Le fer et le cuivre ont une double origine naturelle et anthropique qui peut être masquée par la prédominance de la source terrigène.

En conclusion, l'étude des facteurs d'enrichissement permet d'établir que :

- le vanadium principalement d'origine anthropique n'était pas issu principalement des émissions de l'UIOM ;
- le titane, le magnésium et le potassium peu enrichis dans les cendres et le filtre de cheminée ont une origine naturelle majoritaire ;
- le fer et le cuivre sont produits en partie par l'UIOM mais montrent également une origine terrigène non négligeable plus marquée pour le fer que pour le cuivre ;
- Le baryum et le calcium, éléments d'origine terrigène ont également une origine anthropique secondaire qui semble pouvoir être l'UIOM.

II.4. Résultats de l'analyse factorielle

II.4.1. Principe de base

L'analyse factorielle (AF) cherche à réduire un nombre important d'informations contenues dans un jeu de données à quelques grandes dimensions. Ainsi, on tente d'expliquer la plus grande proportion possible de la variance d'un système par un nombre aussi retreint que possible de variables appelées composantes principales. Ces composantes principales sont des combinaisons linéaires des variables initiales. L'analyse factorielle cherche une solution à la covariance entre les variables mesurées. Elle tente d'expliquer seulement la variance commune à au moins deux variables et présume que chaque variable possède une variance unique représentant son apport propre. L'analyse factorielle utilisée dans notre étude est de type PC pour « Principals Components ». Ce type d'extraction produit nécessairement une solution unique qui maximise la variance expliquée par les facteurs. Cette méthode se base sur la décomposition en valeur singulière.

Décomposition en valeurs singulières :

On dispose d'une matrice composée des concentrations élémentaires journalières correspondant à n observations de m espèces chimiques. Toute matrice peut se décomposer de cette façon suivant le théorème des décompositions en valeurs singulières :

$$X = PB^T + E \quad (\text{eq. III-1})$$

X est la matrice des coordonnées des observations dans le repère initial, matrice de dimension $(m \times n)$;

P est la matrice de dimension $(m \times q)$ des coordonnées des observations dans le nouveau repère formé par les q composantes principales ou vecteurs propres ; ces nouvelles coordonnées correspondent aux valeurs propres λ_i .

B^T est la matrice transposée de B de dimension $(n \times q)$ qui correspond aux coordonnées des q vecteurs propres ou composantes principales dans le repère initial ;

E est la matrice de dimension $(m \times n)$ des résidus contenant la partie de l'inertie des observations non projetées dans l'espace des composantes principales, elle dépend du nombre de composantes principales retenues;

Chaque valeur propre exprime une part de la variance du nuage de point portée par la composante i . Cependant, les faibles valeurs propres correspondent à des composantes exprimant peu d'informations pour le modèle et donc ne sont pas prises en compte. Ainsi, les observations sont représentées dans un espace de dimensions q inférieures à l'espace initial de dimension m . Ici, la valeur limite de sélection est 1, toute composante principale dont la valeur propre est inférieure à 1 ne sera pas prise en compte.

Rotation orthogonale

Le fait de réaliser une rotation orthogonale sur la solution obtenue permet d'obtenir des composantes principales indépendantes les unes des autres. La relation (Eq. III- 1) devient :

$$X = P (T T^T) B^T + E \quad (\text{eq. III-2})$$

où T est définie telle que $T T^T = T^T T = I$, avec $P^R = P T$ et $B^R = B T$, on obtient :

$$X = P^R (B^R)^T + E \quad (\text{eq. III-3})$$

B^R est la matrice des coordonnées des composantes principales après rotation dans l'espace des variables initiales X_j ;

P^R représente les coordonnées des observations dans le nouveau repère formé par les composantes principales orthogonales.

La rotation VARIMAX a été utilisée pour cette étude. Elle maximise la somme de la variance des termes au carré de la matrice B^R .

II.4.2. Préparation des données

Nous disposons d'un jeu de 493 observations et 14 variables que sont les espèces chimiques analysées soient 6902 données. Cependant, il faut procéder au « nettoyage » du set de données afin d'optimiser l'analyse factorielle pour cela :

- les valeurs inférieures à la limite de détection ont été remplacées par la valeur de la limite de détection ;
- les valeurs extrêmes et les outliers (données aberrantes) déterminés et analysés au cas par cas dans le chapitre précédent seront considérés comme valeurs manquantes.

Ainsi l'analyse factorielle a été réalisée à partir d'un jeu de 6808 données composées de 14 variables sur 493 observations. Seules les composantes principales possédant des valeurs propres supérieures à 1 sont prises en compte.

II.4.3. Résultats

Les résultats obtenus après analyse factorielle suivie d'une rotation orthogonale VARIMAX sont présentés dans le tableau n° III-10 :

Tableau n° III-10 : Résultats de l'analyse factorielle

	FACTEUR 1	FACTEUR 2	FACTEUR 3	FACTEUR 4	FACTEUR 5	Communalité
Cd	0,06	0,09	0,11	<u>0,88</u>	0,07	0,81
Pb	0,26	0,10	0,10	<u>0,81</u>	-0,08	0,75
Zn	<u>0,65</u>	-0,06	0,14	0,07	0,21	0,49
V	0,47	0,29	0,04	0,21	-0,07	0,35
Ti	0,24	<u>0,81</u>	0,00	0,05	0,10	0,73
Ba	<u>0,82</u>	0,28	0,02	0,18	0,02	0,78
Cu	<u>0,83</u>	0,07	0,24	0,04	-0,02	0,75
Mn	0,14	0,09	<u>0,92</u>	0,15	-0,07	0,90
Fe	<u>0,56</u>	0,15	<u>0,66</u>	0,13	0,10	0,80
Mg	-0,09	0,43	0,31	0,05	<u>0,74</u>	0,84
K	0,12	<u>0,61</u>	0,03	0,26	0,24	0,51
Ca	<u>0,53</u>	<u>0,51</u>	-0,10	0,06	0,20	0,60
Na	0,23	0,06	-0,21	-0,04	<u>0,88</u>	0,88
Al	0,03	<u>0,90</u>	0,22	0,00	0,01	0,86
% variance totale	32,7	13,3	9,9	8,2	7,5	71,7

Le facteur 1 :

Ce facteur montre une bonne corrélation entre le baryum et le cuivre. Cette composante est également associée au fer, au zinc et au calcium mais de manière moins importante. Elle explique 32.7 % de la variance de l'ensemble des données. L'étude précédente des facteurs d'enrichissement mise en relation avec ces résultats laisse à penser que cette composante est due à une source anthropique.

Le facteur 2 :

Ce facteur est quant à lui très lié au titane et à l'aluminium et en second lieu au potassium et au calcium. Toutes ces espèces chimiques entrent dans la composition des sols locaux et sont les marqueurs de ré-envol de poussières terrigènes. Ce facteur explique 13.3 % de la variance totale.

Le facteur 3 :

Il est principalement associé au manganèse et secondairement au fer, il peut s'agir de ré-envol de poussière d'origine terrigène.

Le facteur 4 :

Cette composante associe le cadmium et le plomb qui peuvent être émis par l'UIOM. Le fait que ces éléments soient isolés ne permet pas de conclure sur la nature de la source anthropique même s'ils ont été choisis comme marqueurs de l'activité de l'UIOM dans le paragraphe précédent.

Le facteur 5 :

Cette composante met en évidence la corrélation sodium/magnésium, traceur principal des aérosols marins.

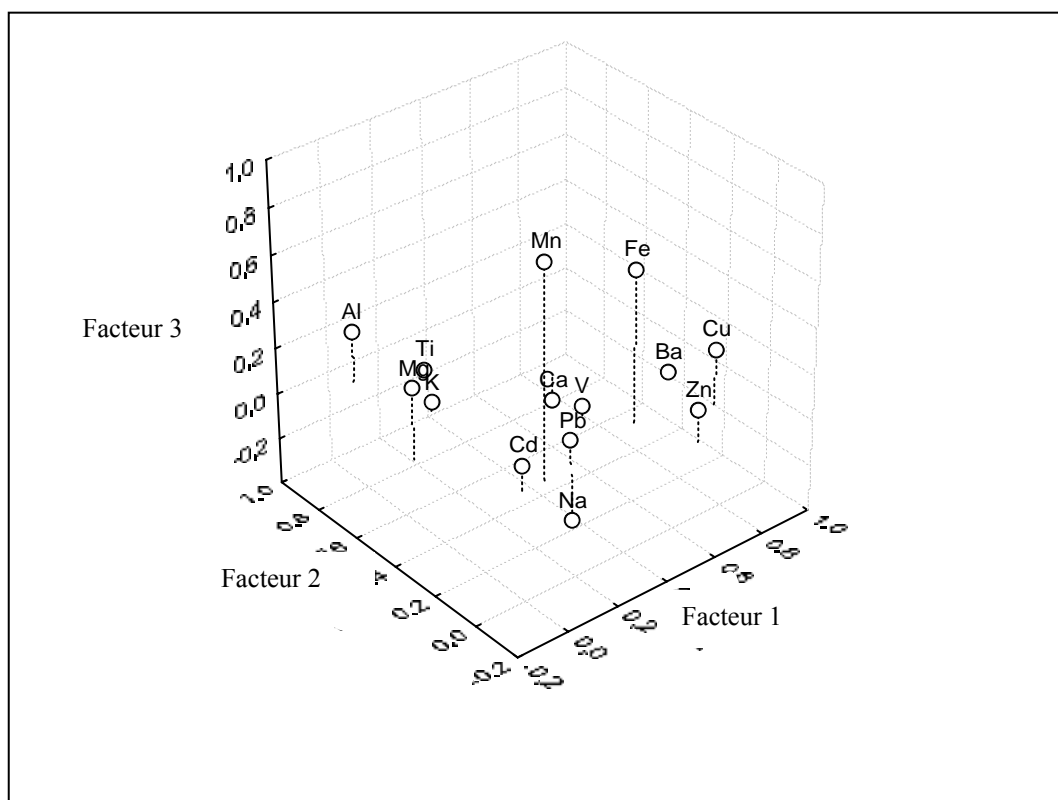


Figure n° III-10 a : Représentation graphique des facteurs 1, 2 et 3 issus de l'analyse factorielle.

Ces représentations graphiques permettent de mieux comprendre les relations existantes entre les éléments (Cf. figure n° III-10 a – b - c). Ainsi, ces graphiques montrent qu'il existe un groupement d'espèces d'origine naturelle terrigène que sont le titane, l'aluminium, le potassium et le magnésium. Ce dernier se répartit dans la source terrigène et la source marine. Ensuite, il existe un groupement baryum, cuivre, zinc et fer qui peut être lié au manganèse et un groupement cadmium, plomb. Ces deux groupements sont susceptibles d'être émis par l'UIOM mais aussi par d'autres sources. L'analyse factorielle sépare ces deux composantes, parce que les deux groupes appartiennent soit à deux sources différentes, soit à la même source mais sont associés à des particules de types différents.

Le vanadium a quant à lui du mal à trouver un groupement auquel se lier.

Ainsi, l'analyse factorielle a permis de mettre en évidence quelques profils de sources naturelles tels que le ré-envol de particules d'origine terrigène, les aérosols marins et deux profils de sources anthropiques. Cependant, ces dernières sont plus difficiles à identifier avec d'un côté le groupement Ba-Cu-Fe-Zn-Ca et de l'autre le groupement Cd-Pb. L'étude sur les facteurs d'enrichissement laisse à penser que ces deux groupes peuvent être émis par l'UIOM en particulier pour la source de profil Ba-Cu-Fe-Zn-Ca. De plus, il a été mis en évidence que

le vanadium n'est pas une variable pertinente pour la recherche de la source UIOM du fait de son isolement. De plus son facteur de communalité est faible (0.35).

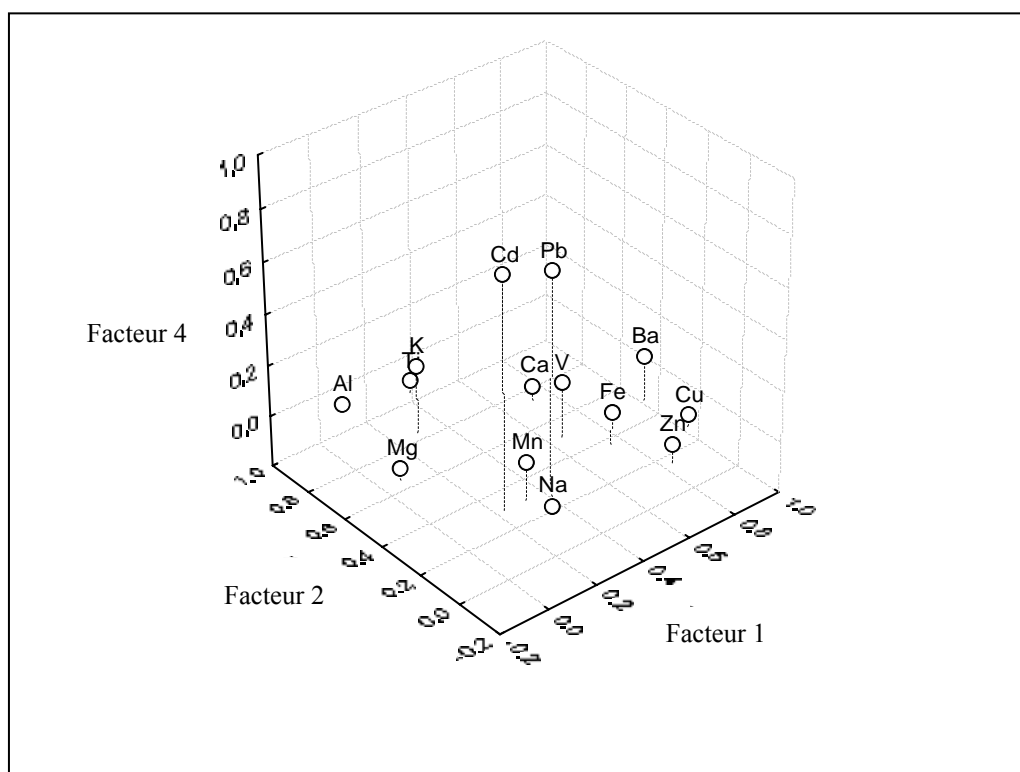


Figure n° III-10 b : Représentation graphique des facteurs 1, 2 et 4 issus de l'analyse factorielle.

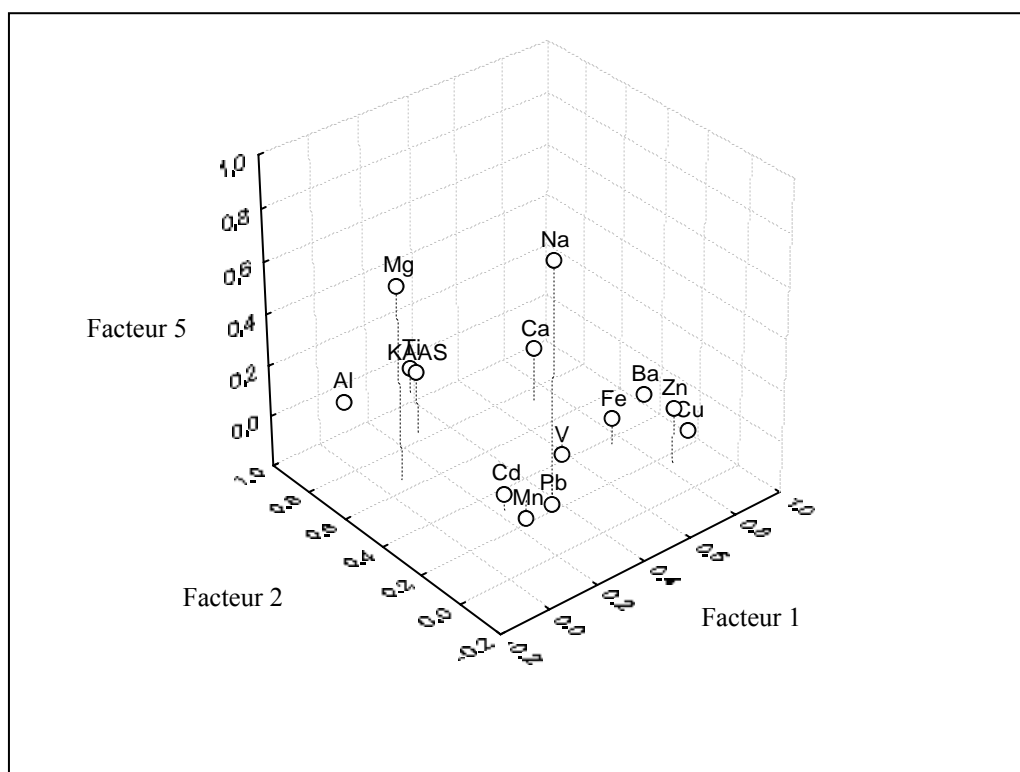


Figure n° III-10 c : Représentation graphique des facteurs 1, 2 et 5 issus de l'analyse factorielle.

II.5. Répartitions granulométriques élémentaires des métaux lourds

II.5.1. Synthèse bibliographique

La granulométrie des particules est un paramètre important qui explique leur formation et conditionne leur devenir dans l'atmosphère (Cf. chapitre I). Elle peut également expliquer leur origine naturelle ou anthropique. Les grosses particules sont des aérosols générés mécaniquement. Il s'agit en général de particules générées par des processus naturels tel que l'érosion de la croûte terrestre, la re-suspension de poussières du sol, la production d'aérosols marins. Quelques activités anthropiques peuvent contribuer à la production d'aérosols de ce type, telles que l'agriculture, les activités de construction, certains processus de combustion, le stockage de matière première ou de déchets industriels ainsi que le trafic automobile (abrasion des pneumatiques, moteurs, échappement), etc (Milford et Davidson, 1985). Selon Milford et Davidson (1985), les fines particules (ayant un diamètre inférieur à 2 μm) proviennent de processus anthropiques à hautes températures tels que ceux utilisés dans les fonderies, pour la combustion de carburant fossile, l'incinération des déchets mais aussi de processus naturels de combustion comme les feux de forêt, les éruptions volcaniques et de non-combustion tels que l'érosion de la croûte terrestre, les aérosols marins, l'envol de produits biologiques. Ainsi différentes sources peuvent générer des grosses particules et/ou des fines particules.

Les éléments chimiques du fait de leur origine anthropique ou naturelle sont transportés par des particules de tailles différentes. Dans l'air ambiant, le problème est alors celui d'un mélange de particules d'origines différentes et variées. La connaissance de la composition, de l'abondance chimique et de la granulométrie est importante pour différencier les différentes sources.

Par exemple, le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium concentrés dans les grosses particules sont des marqueurs des sources naturelles, terrigènes, marines ou émis par les feux de forêts. Pour différencier ces origines potentielles il est possible d'utiliser le diamètre aérodynamique moyen (7 μm pour les aérosols marins (Savoie et Prospero, 1982) ou le diamètre aérodynamique moyen pondéré (Flament et al., 1987). Ces éléments sont également des traceurs des particules re-suspendues de poussière de sol qui peut être soit purement d'origine terrigène alors la composition des particules s'apparentera à celle de la croûte terrestre, soit d'origine anthropique alors elle dépendra de l'activité qui les génère (Cf. tableau n°III-11).

Tableau n°III-11 : Composition chimique de diverses sources de particules re-suspendues (Chow, 1995). * carbone élémentaire, ** carbone organique.

Abondance chimique en pourcentages massiques				
Source	<0.1%	0.1 à 1%	1 à 10%	>10%
Poussières routières	Cr, Sr, Pb, Zr	SO ₄ ²⁻ , Na P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti	CE*, Al, K, Ca, Fe	CO**, Si
Construction	Cr, Mn, Zn, Sr Ba	SO ₄ ²⁻ , S, Ti	CO**, Al, K, Ca, Fe	Si
Agriculture	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Cr Sr, Zn	SO ₄ ²⁻ , Na, S, Cl, Mn, Ba, Ti	CO**, Al, K, Ca, Fe	Si
Sol naturel	Cr, Mn, Zn, Sr	Cl, Na, CE*, P, S Ti	CO**, Al, K, Ca, Fe Mg	Si

Ces éléments tels que le calcium, le magnésium et le potassium peuvent également avoir un mode dans les fines particules qui peut être caractéristique soit de la présence d'une source anthropique telle que l'asphalte ou le dépoussiérage de gaz industriels soit de l'éloignement d'une source. Le temps de résidence dans l'atmosphère est également un paramètre important car les aérosols originels pourront pour les plus fins s'agglomérer, réagir avec d'autres gaz atmosphériques pour participer à la conversion gaz/particules et pour les plus gros sédimer avant d'arriver au site récepteur. Infante et al. (1991) expliquent la présence de deux modes dans la distribution granulométrique des éléments tel que le fer par des processus industriels à haute température qui génèrent des particules sub-microniques formant directement le mode « fines particules » (Infante et Acosta, 1991). Le fait d'obtenir ensuite des particules plus importantes serait dû à la coagulation de ces fines particules entre elles ou avec d'autres poussières pendant le transport de la source vers le récepteur. Une autre hypothèse à cette distribution bi-modale serait que les classes granulométriques fines et grosses proviennent d'origines complètement différentes.

Ainsi, un élément chimique peut être présent dans différents modes granulométriques. L'explication de la présence de ces modes varie en fonction des éléments présents, de la connaissance des sources potentielles, des processus de formation des aérosols ainsi que du temps de résidence de celui-ci dans l'atmosphère.

La suite de ce paragraphe est une revue de quelques études réalisées sur les répartitions granulométriques des éléments chimiques contenus dans les particules atmosphériques en fonction de leur taille.

Les éléments tels que le cadmium, le zinc, le plomb et le vanadium sont souvent associés aux émissions industrielles, au trafic automobile, à la combustion de carburant fossile, à l'incinération d'ordures ménagères. Ces éléments possèdent une répartition granulométrique mono-modale avec un mode maximum dans les particules sub-microniques (Gälli et al., 1988; Santamaria et al., 1990; Dodd et al., 1991; Infante et Acosta, 1991; Ondov et Divita, 1993; Divita et al., 1996; Zou et Hooper, 1997; Rizzio et al., 1999; Espinosa et al., 2001; Singh, 2002). Cependant, il est aussi possible qu'ils se répartissent selon deux modes, un majoritaire entre 0.5 μm et 1 μm et un secondaire entre 3 μm et 5 μm (Milford et Davidson, 1985; Main et Friedlander, 1990; Infante et Acosta, 1991; Lyons et al., 1993; Da-Tong et al., 1996; Horvath et al., 1996; Allen et al., 2001). Le mode sub-micronique est associé aux processus industriels de combustion alors que le mode super-micronique serait plutôt associé à la re-suspension de poussières du sol, de routes ou industrielles.

Le calcium et le magnésium montrent une tendance bi-modale dans leur distribution granulométrique (Milford et Davidson, 1985; Da-Tong et al., 1996; Horvath et al., 1996; Zou et Hooper, 1997; Parmar et al., 2001; Singh, 2002). Il est alors admis que le calcium et le magnésium associés aux grosses particules sont d'origine marine ou terrigène et que le calcium et le magnésium associés aux fines particules possèdent une origine anthropique telle que l'usure de l'asphalte (Horvath et al., 1996), ou le nettoyage des gaz dans les industries (Ondov et al., 1981) et autres (Milford et Davidson, 1985; Zou et Hooper, 1997; Parmar et al., 2001; Singh, 2002).

Le fer, le baryum, le cuivre, le manganèse, le titane et l'aluminium sont des éléments d'origine naturelle, considérés selon de nombreuses études comme traceurs de la re-suspension de matériaux crustaux, de poussière de sols (Milford et Davidson, 1985; Santamaria et al., 1990; Dodd et al., 1991; Lyons et al., 1993; Pakkanen et al., 1996; Zou et Hooper, 1997; Allen et al., 2001; Robache, 2001; Singh, 2002). Certaines études comme celle de Infante et al. (1991) montre qu'ils peuvent avoir des distributions granulométriques bi-modales et qu'une origine industrielle peut expliquer les deux modes granulométriques (Milford et Davidson, 1985; Santamaria et al., 1990; Dodd et al., 1991; Zou et Hooper, 1997; Allen et al., 2001).

II.5.2. Validation des données

En ce qui concerne les valeurs inférieures à la limite de détection, les résultats des impacteurs en cascade basse pression, Dékati, et haut volume HVS ont subi le même traitement que ceux du Partisol Plus. Les valeurs inférieures aux limites de détection ont été considérées comme données manquantes.

La validation des valeurs extrêmes a été menée suivant la même procédure que pour les données du Partisol Plus. La représentation en boîte à moustache a permis de repérer les individus aberrants ; ensuite une sélection au cas par cas a été réalisée selon les relations linéaires pouvant exister entre les concentrations élémentaires afin de repérer les valeurs extrêmes isolées. Cette procédure a été réalisée aussi bien sur les mesures élémentaires de l'impacteur en cascade HVS que sur celles de l'impacteur en cascade basse pression Dékati.

II.5.3. Résultats

II.5.3.1. Convention de représentation

L'aérosol commun est le plus souvent poly-dispersé, c'est à dire qu'il est composé de particules de tailles différentes. Il est nécessaire de trouver une représentation statistique caractéristique de sa distribution granulométrique. Le choix de la représentation de Finlayson-Pitts et Pitts a été retenue (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986a). La concentration massique élémentaire est normalisée à la largeur de l'intervalle granulométrique de prélèvement qui est différente pour chaque coupure granulométrique. Ainsi tous les intervalles granulométriques auront le même poids dans la représentation finale.

Pour faciliter l'exploitation des résultats, un impacteur virtuel composé des classes granulométriques des deux impacteurs Dékati et HVS sera établi. En effet, ces deux appareils de prélèvement sont complémentaires dans leurs résultats : le Dékati apportant plus d'informations sur les petites particules et l'impacteur en cascade HVS renseignant davantage sur la répartition granulométrique des particules supérieures au micron. Ainsi, notre impacteur virtuel sera composé des résultats du Dékati pour les classes 0-0.174 μm et 0.174 μm – 0.41 μm et des résultats de l'impacteur HVS pour les classes allant de 0.5 μm à > 7.2 μm .

Pour simplifier, les classes granulométriques seront identifiées selon le tableau n°III-12 ci-dessous :

Tableau n° III-12 : Identification des classes granulométriques de l'impacteur en cascade virtuel. * Dékati, ** impacteur en cascade HVS.

N° classe	Classe en μm
1	0 – 0.174*
2	0.174 – 0.41*
3	0.5 – 0.95**
4	0.95 – 1.5**
5	1.5 – 3*
6	3 – 7.2**
7	> 7.2**

II.5.2.2. Répartitions granulométriques observées

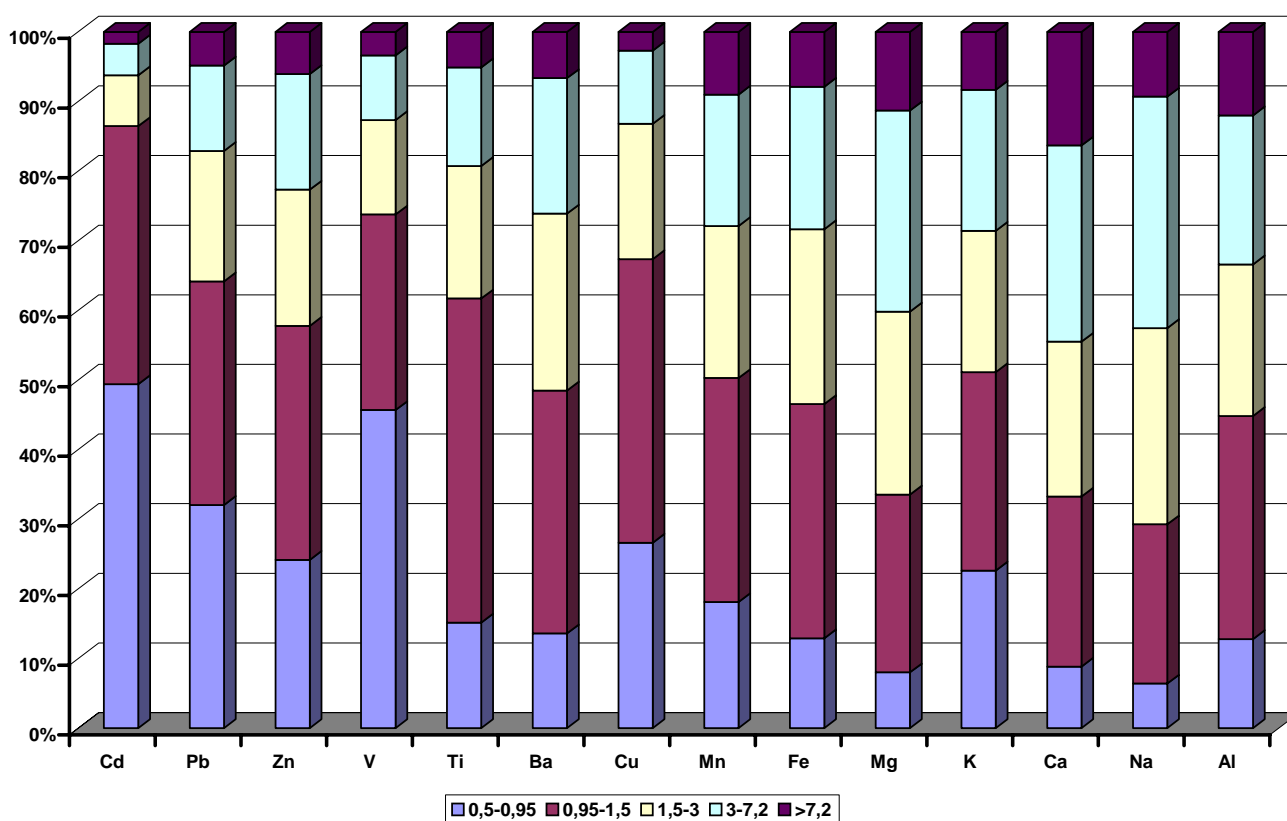


Figure n°III-11 : Histogramme cumulé de l'impacteur en cascade HVS

L'histogramme cumulé réalisé à partir des données de l'impacteur en cascade HVS permet de faire les groupements suivant :

- **les fines particules composées Cd, Pb, Zn, V et Ti** : la majorité des particules associées à ces éléments est inférieure à 1.5 μm . Dans ce groupe, on distingue le vanadium et le cadmium dont plus de 40% des particules sont sub-microniques ; le plomb, le zinc et le

cuivre caractérisés par des classes I et II relativement équivalentes et le titane dont plus de 40 % des particules appartiennent à la classe II (0.95 – 1.5 µm) ;

- **les grosses particules composées de Na, Ca, Al et Mg** : plus de 50% des particules sont de taille supérieure à 1.5 µm ;
- **Les mixtes composées de fer, manganèse, potassium et baryum** : 50% sont répartis dans les fines et 50% dans les grosses particules.

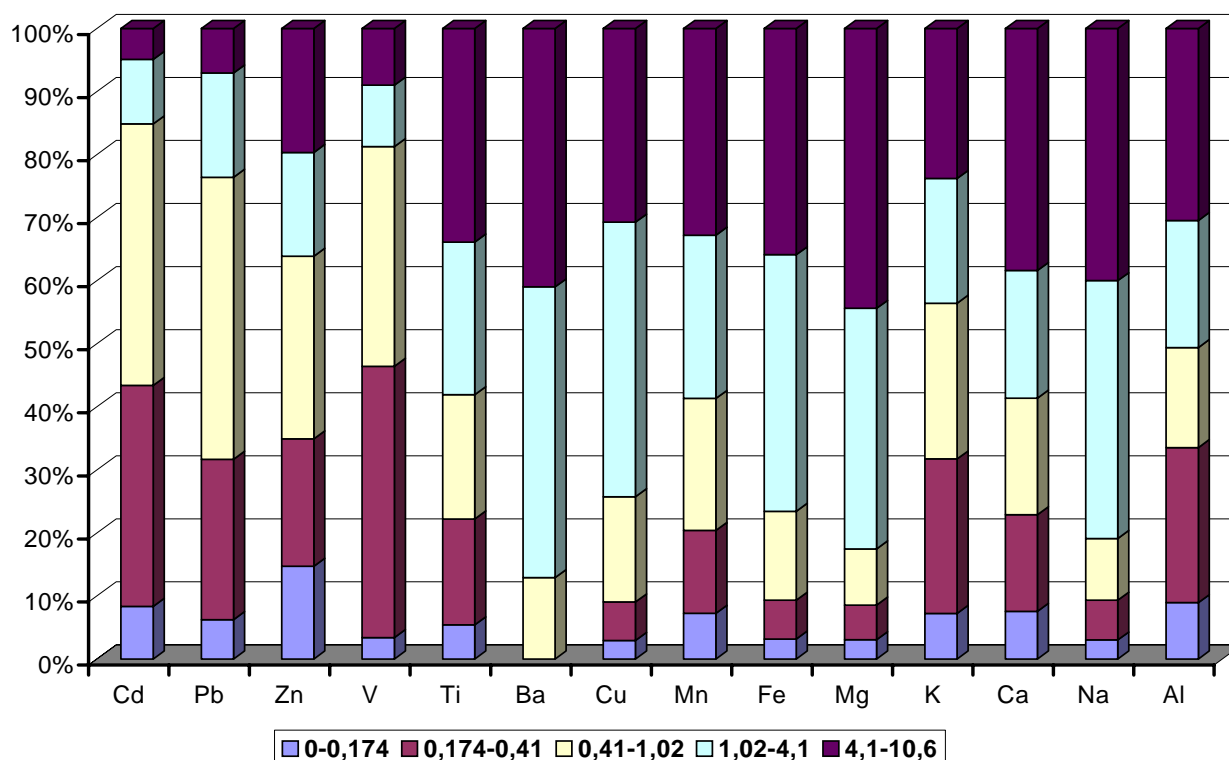


Figure n°III-12 : Histogramme cumulé de l'impacteur en cascade Dékati

L'histogramme cumulé réalisé à partir des résultats du Dékati donne sensiblement la même répartition pour les fines et les grosses particules par contre différent pour les mixtes :

- les fines particules : Cd, Pb, Zn, V
- Les grosses particules : Na, Ca, Mg, Fe, Cu et Ba
- Les mixtes : Ti, Mn, K, Al.

Ainsi, selon les impacteurs en cascade HVS et Dékati, le cadmium, le zinc, le plomb et le vanadium sont principalement concentrés dans les fines particules avec sans doute une origine anthropique très forte alors que le sodium, le magnésium et le calcium sont principalement concentrés dans les grosses particules d'origine naturelle. Les répartitions granulométrique du titane, du fer, du baryum, du cuivre et de l'aluminium sont plus

discutables. Les résultats de l'impacteur virtuel, appareil utilisant les atouts de chaque type d'impacteur (dans les très fines pour le Dékati et à partir de $0.5 \mu\text{m}$ pour le HVS), apportent des renseignements plus précis sur la répartition granulométrique de chaque élément. On distingue alors des éléments qui possèdent une distribution granulométrique mono-modale principalement centrée dans les grosses particules, ceux dont la distribution granulométrique mono-modale est centrée dans les fines particules et enfin les éléments dont la distribution est multi-modale.

Eléments ayant une distribution granulométrique mono-modale

Sodium, Magnésium

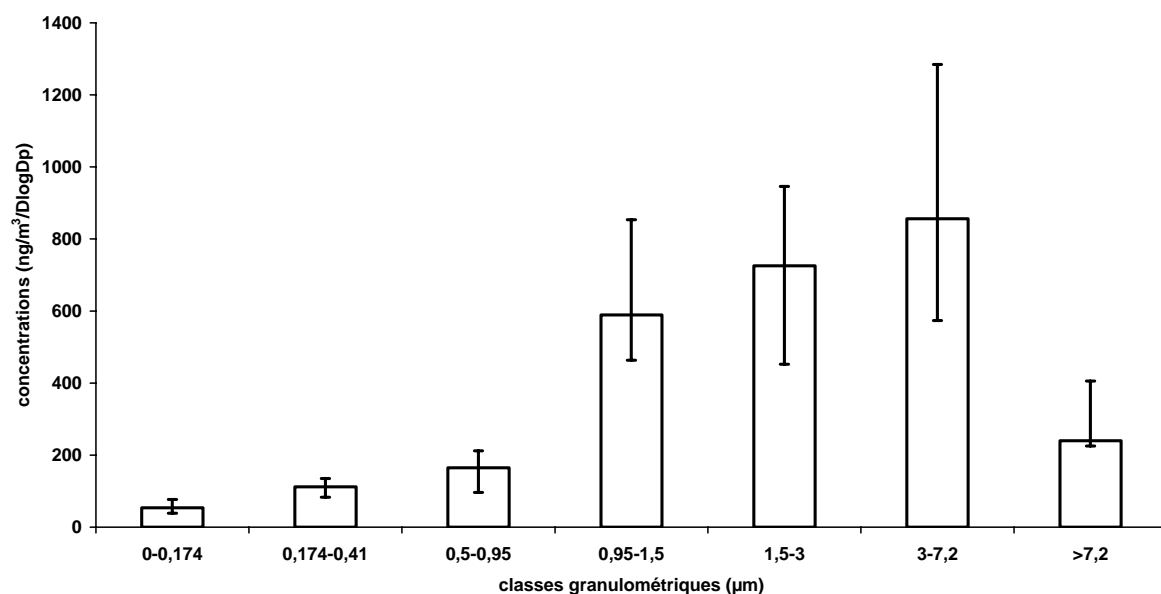


Figure n°III-13 : Répartition granulométrique du sodium (impacteur virtuel)

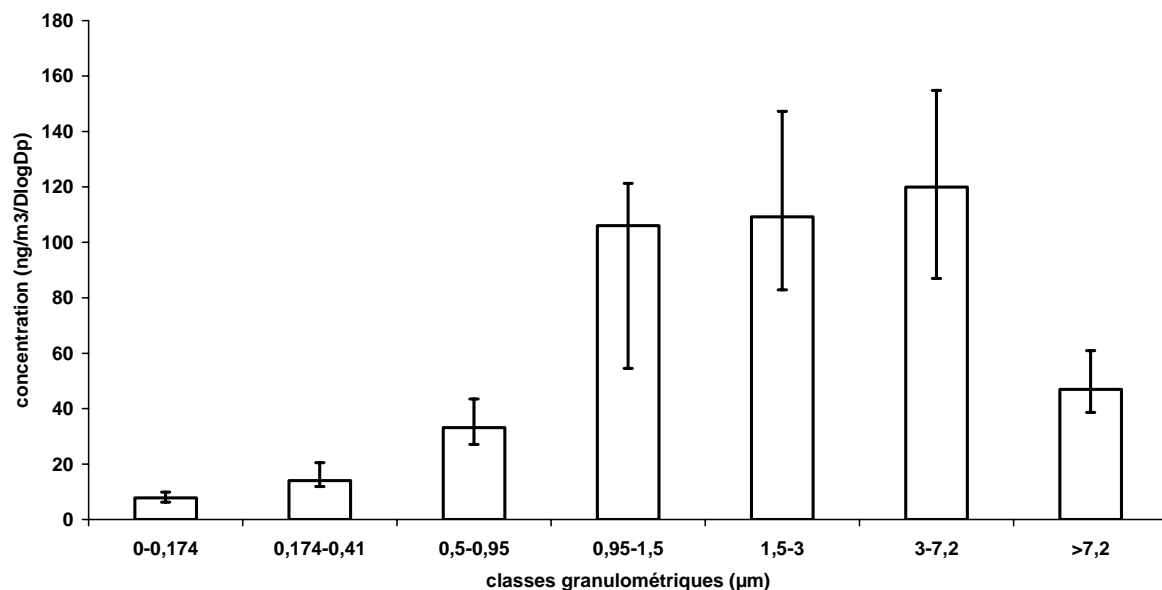


Figure n°III-14 : Répartition granulométrique du magnésium (impacteur virtuel)

Ces deux éléments ont un mode très large regroupant les classes 4, 5 et 6 (0.95 à 7.2 μm) avec un maximum pour la classe 6 (3-7.2 μm) correspondant aux grosses particules. Les diamètres aérodynamiques moyens pondérés trouvés dans nos échantillons (4.3 μm pour Na et 3.6 μm pour Mg) bien que supérieur à celui trouvé par P. Flamant et al. (1987) pour le sodium (2.88 μm) restent cohérents avec les diamètres aérodynamiques généralement rencontrés dans la littérature pour les aérosols principalement d'origine marine.

Les coefficients de corrélation de Pearson montrent une forte relation entre le magnésium et le sodium ($r^2 = 0.71$ en moyenne). L'étude de l'évolution du coefficient de corrélation de Pearson entre le sodium et le magnésium en fonction de la granulométrie de la particule montre une augmentation de celui-ci en fonction de la taille de la particule pour atteindre un maximum en classe 6 (3-7.2 μm avec un $r^2 = 0.91$). Dans la littérature, le rapport Na/Mg de l'eau de mer est de 8.5 (Parmar et al., 2001; Robache, 2001); dans notre étude, il est en moyenne de 6.3. Cependant, l'étude de ce rapport en fonction de la granulométrie montre qu'il est égal à 8.0 pour la classe 2 (0.174-0.41 μm) et de 7.1 pour la classe 6 (3-7.2 μm). Ainsi, pour ces classes granulométriques, le rapport Na/Mg est proche de celui d'un aérosol marin, les autres classes granulométriques montrent un enrichissement de magnésium par rapport au sodium ce qui indiquerait que le magnésium aurait en plus de son origine marine une ou plusieurs autres sources. L'étude des coefficients de corrélation de Pearson entre le magnésium et les autres éléments montre qu'il est lié avec le calcium dans les particules fines (classes 1, 2 et 3, $r^2 = 0.70, 0.66, 0.82$ respectivement), le potassium dans les

grosses particules à partir de la classe 3 ($r^2 = 0.69, 0.79, 0.77, 0.89, 0.80$ respectivement des classes 3 à 7) et d'autres éléments tel que le titane, le baryum, le cuivre, le manganèse, le fer et l'aluminium pour la classe 3 ($r^2 = 0.81, 0.84, 0.63, 0.89, 0.84, 0.88$ respectivement).

L'association calcium-magnésium dans les fines particules peut être due à la présence d'une source anthropique telle que l'asphalte ou l'épuration de gaz d'émission. L'association magnésium-potassium dans les grosses particules est certainement due aux aérosols marins ou terrigènes. Les dernières associations mises en évidence sont plus difficiles à interpréter car la classe granulométrique $0.5 - 0.95 \mu\text{m}$ laisse un doute sur l'origine, plusieurs hypothèses pourront être avancées :

- origine naturelle de re-suspension de sol (présence d'éléments terrigènes tels que le titane ou l'aluminium);
- origine industrielle (fine particules) ;
- origine mixte, mélange de particules re-suspendues et de poussières industrielles.

Titane, Baryum, Cuivre et Fer

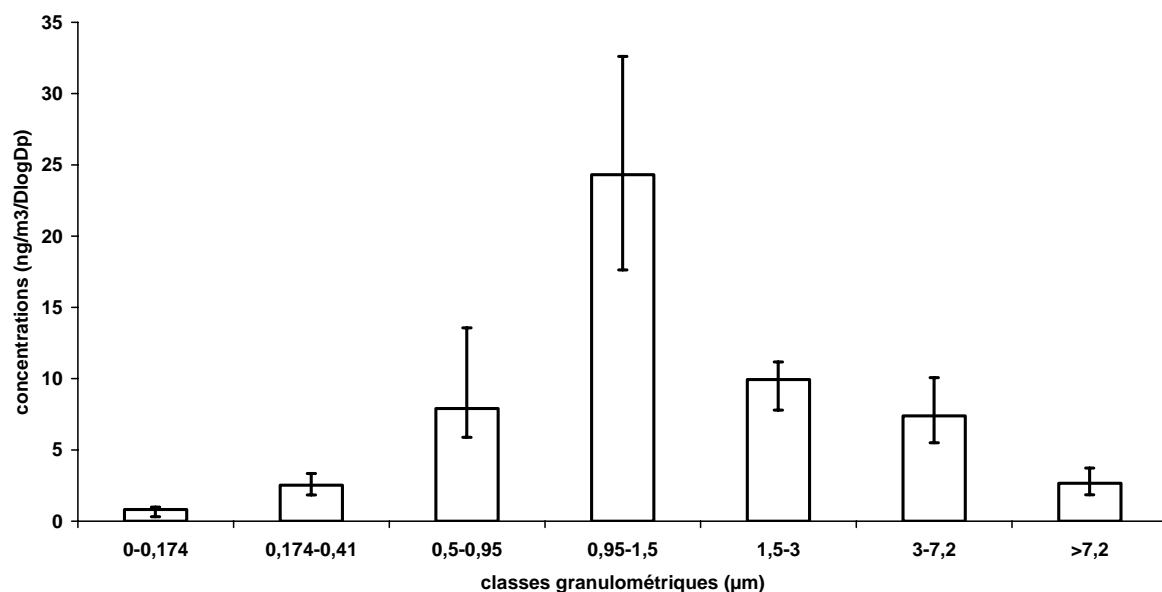


Figure n°III-15 : Répartition granulométrique du titane (impacteur virtuel)

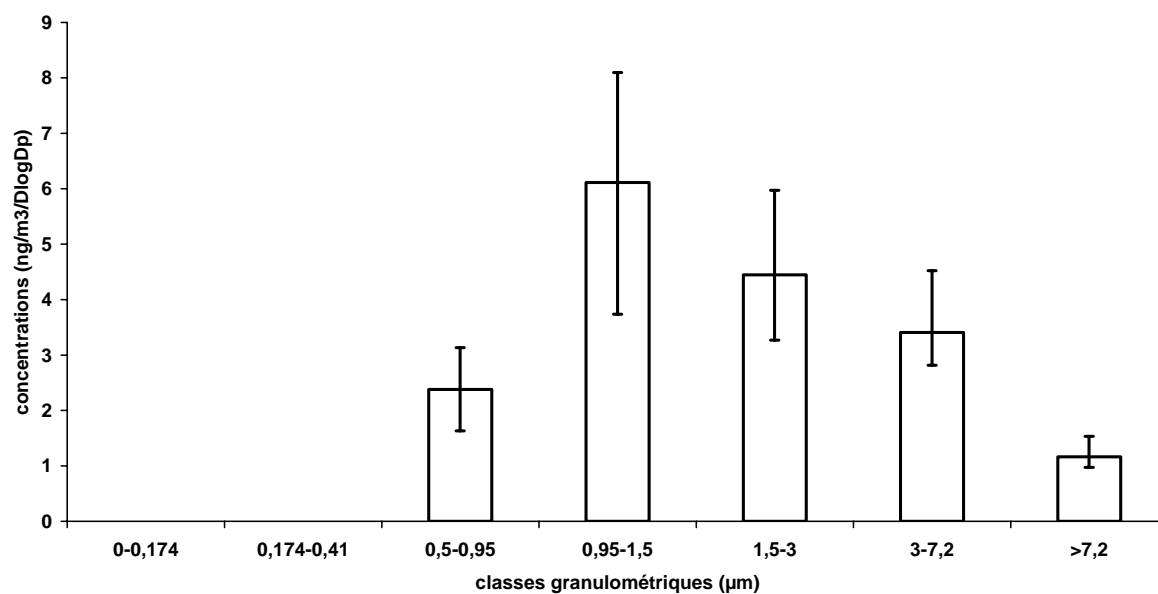


Figure n°III-16 : Répartition granulométrique du baryum (impacteur virtuel)

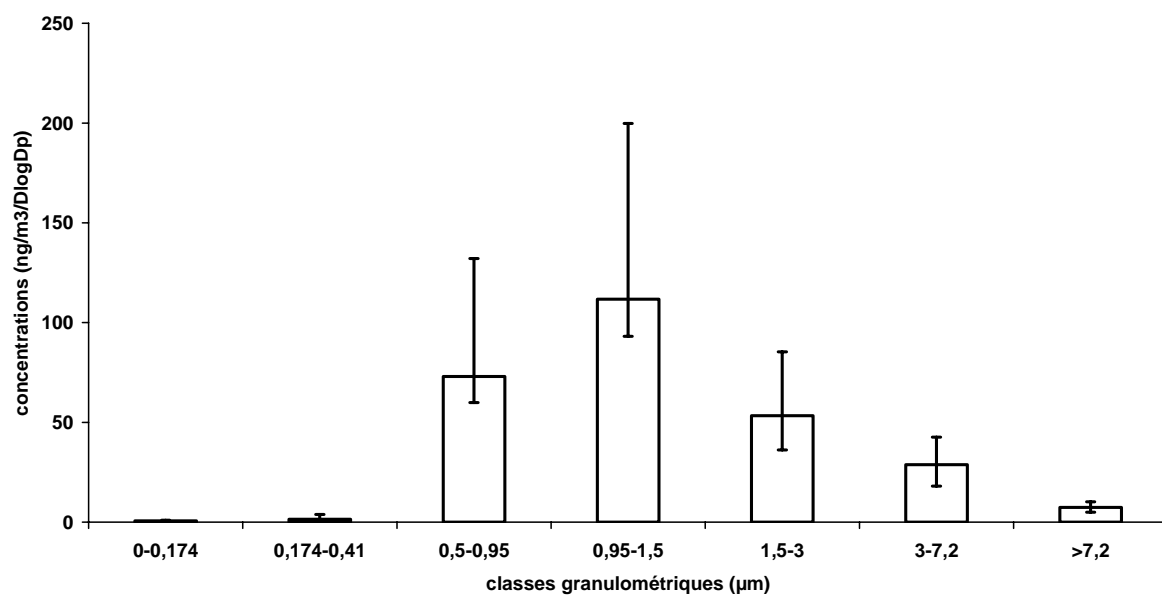


Figure n°III-17 : Répartition granulométrique du cuivre (impacteur virtuel)

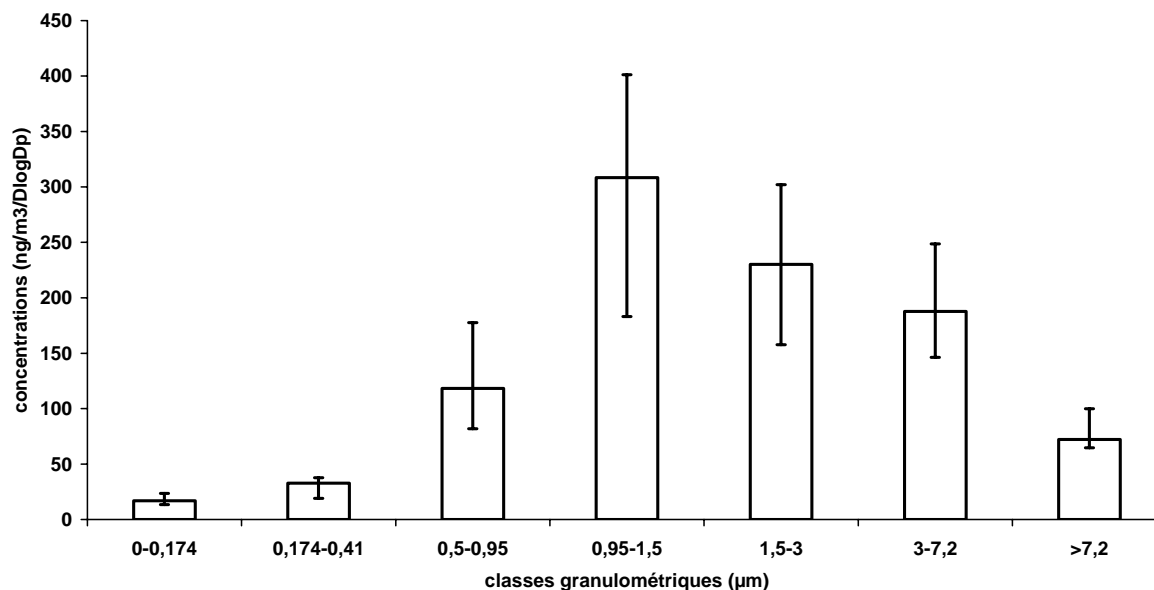


Figure n°III-18 : Répartition granulométrique du fer (impacteur virtuel)

Ces éléments présentent une distribution granulométrique mono-modale dont le pic principal appartient à la classe 4 (0.95-1.5 μm). Dans la littérature l'origine de ces éléments est essentiellement terrigène. Le calcul des facteurs d'enrichissement par rapport à l'aluminium (élément pris comme référence des sources crustales) permet de mettre en évidence un enrichissement par rapport à la croûte terrestre et donc une source différente des poussières de sols. Le fer a un facteur d'enrichissement inférieur à 1 pour les classes 1 et 2 (EF = 0.3 et 0.5 respectivement) et compris entre 2.2 (classe 7) et 4.7 (classe 4). Les facteurs d'enrichissement du titane montrent le même comportement que ceux du fer (EF < 1 pour les classes 1 et 2 et compris entre 1 pour la classe 7 et 3.4 pour la classe 3). Le fer et le titane ne présentent pas d'enrichissement important par rapport à la source crustale ce qui confirme leur origine terrigène. Le facteur d'enrichissement du baryum est plus élevé, il est compris entre 10.4 (classe 4) et 4.8 (classe 7). Ainsi les grosses particules de baryum auraient une origine crustale alors que les fines seraient plutôt d'origine anthropique. Le cuivre montre un caractère anthropique très marqué du fait de ses facteurs d'enrichissement très élevés (75 (classe 1) < EF < 1497 (classe 3)). Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport au zinc, élément considéré comme marqueur des émissions de l'UIOM, montrent que cette dernière pourrait être une source d'émission de particules pour le baryum et le cuivre (Cf. tableau n°III-13).

Tableau n°III-13 : Facteurs d'enrichissement du cuivre et du baryum par rapport à la source UIOM

EF _{Zn}	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
Ba (cendres)	-	-	2.2	4.3	5.5	5.1	4.0
Ba (filtre)	-	-	2.3	4.5	5.8	5.4	4.2
Cu (cendres)	2.2	2.9	36	401	46	35	18.4
Cu (filtre)	0.1	0.1	1.7	1.9	2.2	1.6	0.9

Le fait d'obtenir des EF plus élevés dans les cendres que dans le filtre prélevé en cheminée est dû au comportement du cuivre dans le processus de combustion et d'épuration des gaz. Le cuivre est un élément qui se retrouve soit dans les mâchefers sous forme d'oxyde soit dans les gaz d'épuration sous forme de chlorure plus volatil, c'est pourquoi on obtient un enrichissement plus important à partir des cendres que du filtre en cheminée.

Cadmium, vanadium, plomb

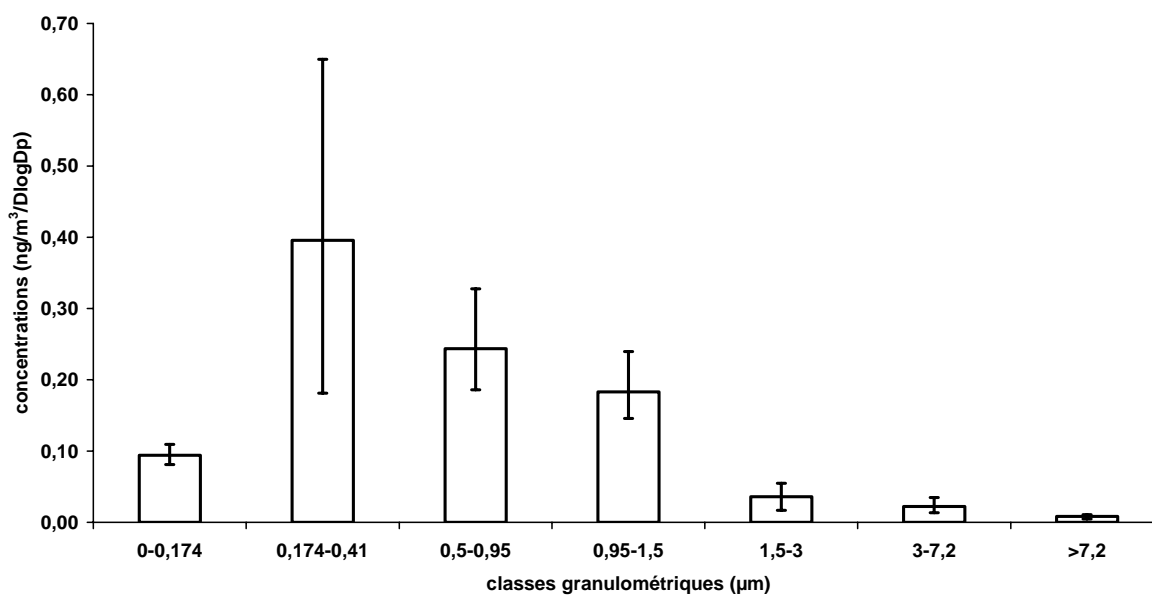


Figure n° III-19 : Répartition granulométrique du cadmium (impacteur virtuel)

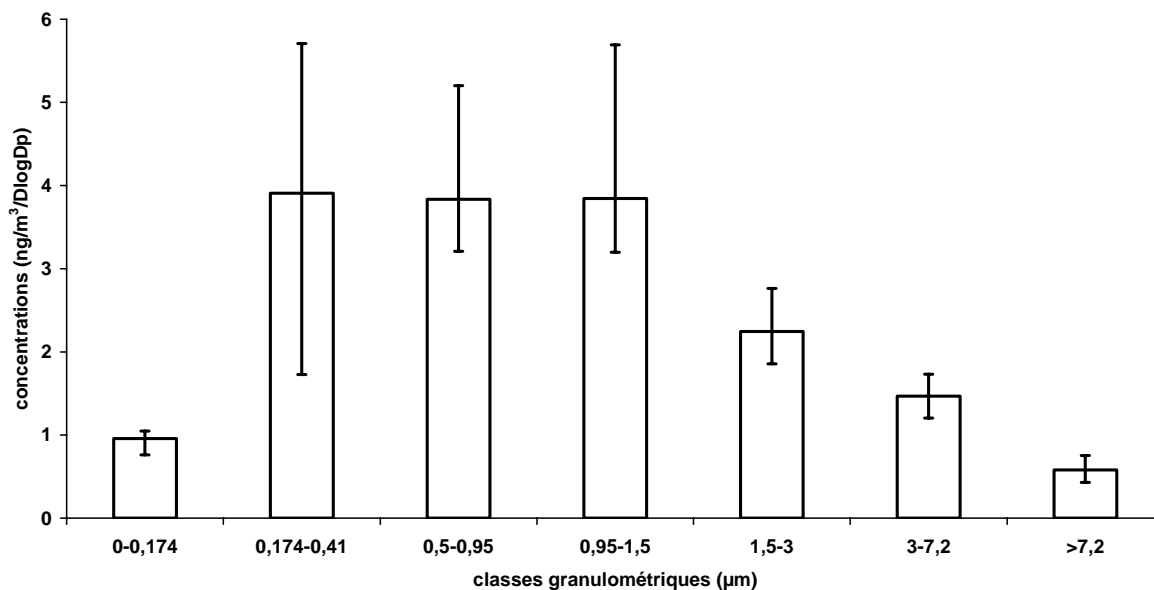


Figure n° III-20 : Répartition granulométrique du plomb (impacteur virtuel)

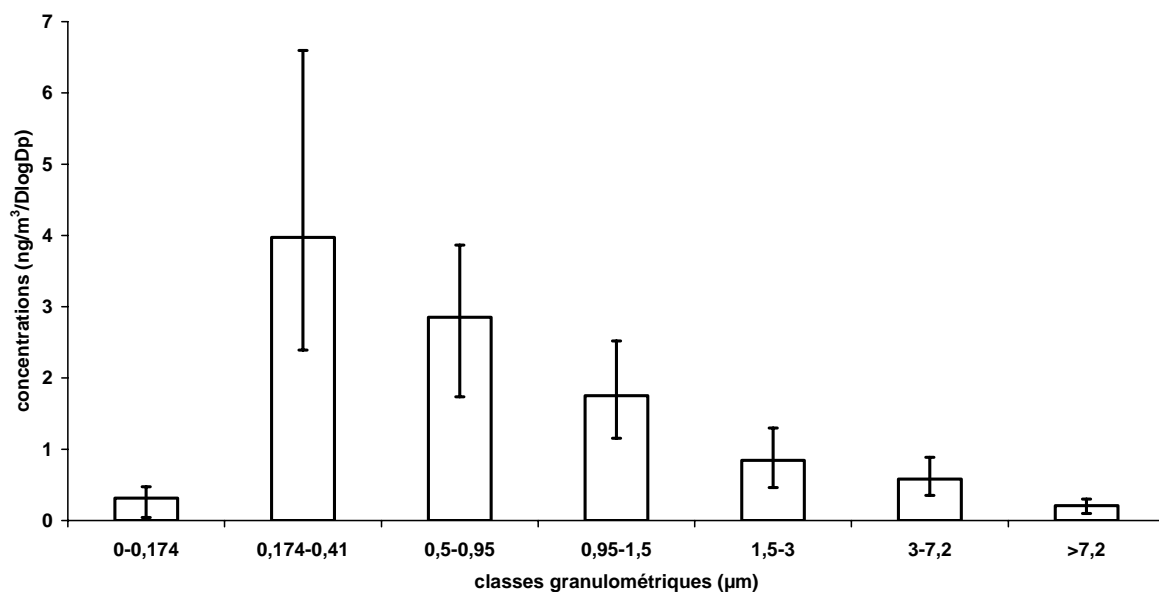


Figure n° III-21 : Répartition granulométrique du vanadium (impacteur virtuel)

Le vanadium et le cadmium ont des distributions granulométriques mono-modales très proches avec un maximum de concentration dans la classe 2 (0.174 – 0.41 μm) des particules sub-microniques. Le plomb possède une répartition également mono-modale mais de mode plus large comprenant les classes 2, 3 et 4. Les particules contenant du plomb se répartissent de façon homogène dans ces trois classes. La nature des éléments (Cd, Pb et V) et la granulométrie des particules qui leur sont associées indiquent qu'ils sont principalement émis

par des sources anthropiques. Les EF calculés par rapport à l'aluminium confirment cette hypothèse (Cf. Tableau n°III-14) :

Tableau n°III-14 : Facteurs d'enrichissement du cadmium, plomb et vanadium par rapport à la source crustale

EF _{Al}	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
Cd	531	1384	1162	537	137	78	54
Pb	62	214	349	165	145	103	74
V	4.5	19.5	38	9	6	4	2.7

Les similitudes entre les répartitions granulométriques de ces éléments, surtout entre celles du cadmium et du vanadium, laissent à penser qu'ils sont émis par la même source. Cependant, les coefficients de corrélation de Pearson montrent une faible corrélation entre le cadmium et le vanadium à partir de la classe 4 (Cf. Tableau n°III-15).

Tableau n°III-15 : Coefficient de corrélation de Pearson pour Cd, Pb et V

	Classe 4		Classe 5		Classe 6		Classe 7	
	Cd	Pb		Pb		Pb		Pb
Pb	0.66		0.40		0.48		0.27	
V	0.71	0.23	0.60	0.37	0.63	0.28	0.61	0.18

De multiples sources peuvent expliquer la présence de cadmium, de plomb et de vanadium telles que la circulation automobile ou l'usure des pneus. La proximité de l'UIOM est une source potentielle à envisager. Pour cela le calcul des facteurs d'enrichissement par rapport à la source UIOM peut apporter des informations intéressantes comme le montre le tableau n°III-16 :

L'élément choisi comme référence est le zinc souvent utilisé comme traceur des émissions des UIOM (Cf. paragraphe précédent).

Tableau n°III-16 : Facteur d'enrichissement calculé par rapport au zinc contenu dans les émissions de l'UIOM de Toulon (cendres de filtre à manche et le filtre prélevé en cheminée).

EF _{Zn} Filtre	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
Cd	0,44	1,33	1,97	1,07	0,36	0,26	0,27
V	1,53	14,02	24,20	10,72	8,86	7,19	7,13
Pb	0,23	0,69	1,63	1,18	1,18	0,91	0,98
EF _{Zn} Cendres	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
Cd	0,14	0,41	0,61	0,33	0,11	0,08	0,08
V	8,18	75,09	129,67	57,41	47,48	38,50	38,18
Pb	0,07	0,20	0,46	0,33	0,33	0,26	0,28

Les résultats obtenus avec le vanadium montrent un enrichissement important dans l'air ambiant par rapport aux échantillons prélevés à l'émission indiquant ainsi l'existence d'une source d'émission différente de l'UIOM de Toulon. Par contre les EF du cadmium et du plomb sont proches de 1. Il s'agit des classes 2, 3 et 4 pour le cadmium et des classes 3 à 7 pour le plomb. Le cadmium, le plomb et le zinc pourraient avoir la même source d'émission : l'UIOM de Toulon.

Eléments ayant une distribution granulométrique multi-modale

Zinc, Manganèse, Calcium, Potassium et Aluminium

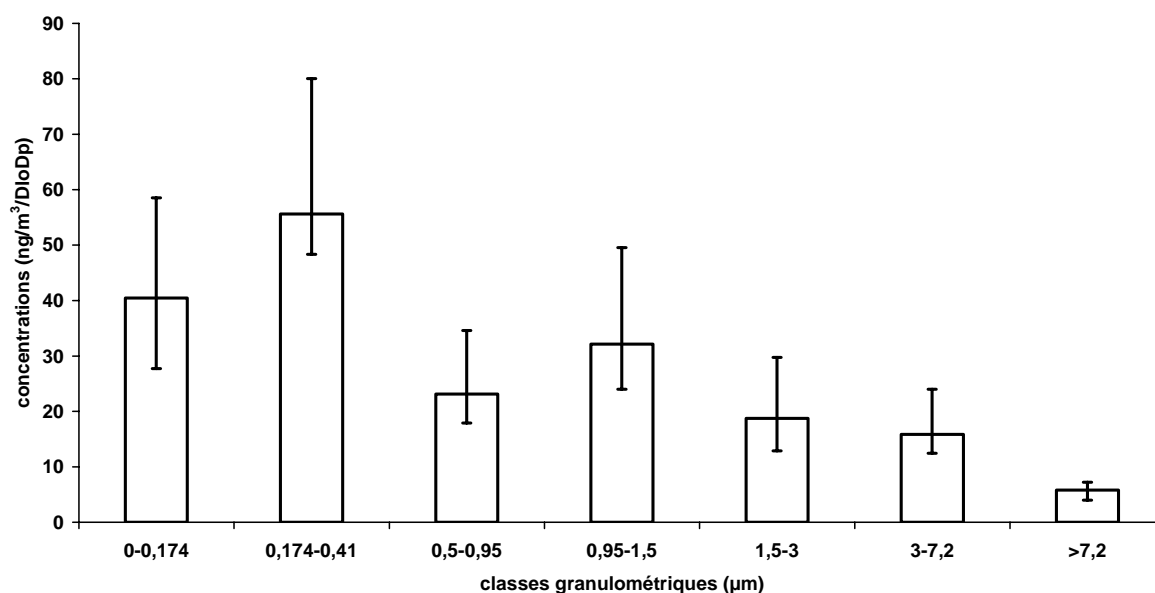


Figure n°III-22 : Répartition granulométrique du zinc (impacteur virtuel)

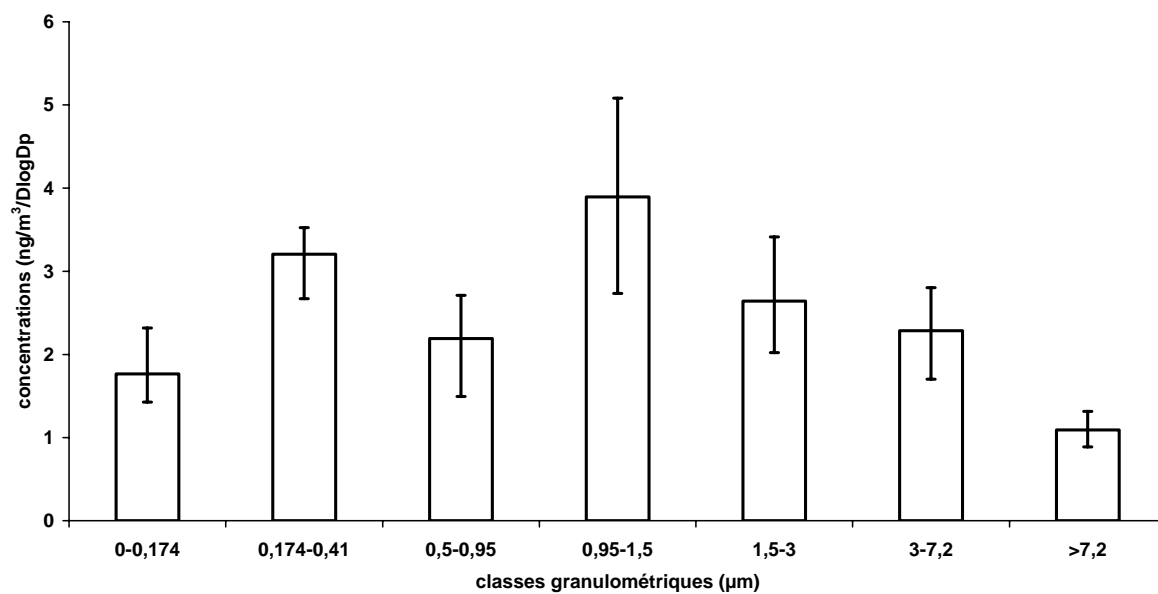


Figure n°III-23 : Répartition granulométrique du manganèse (impacteur virtuel)

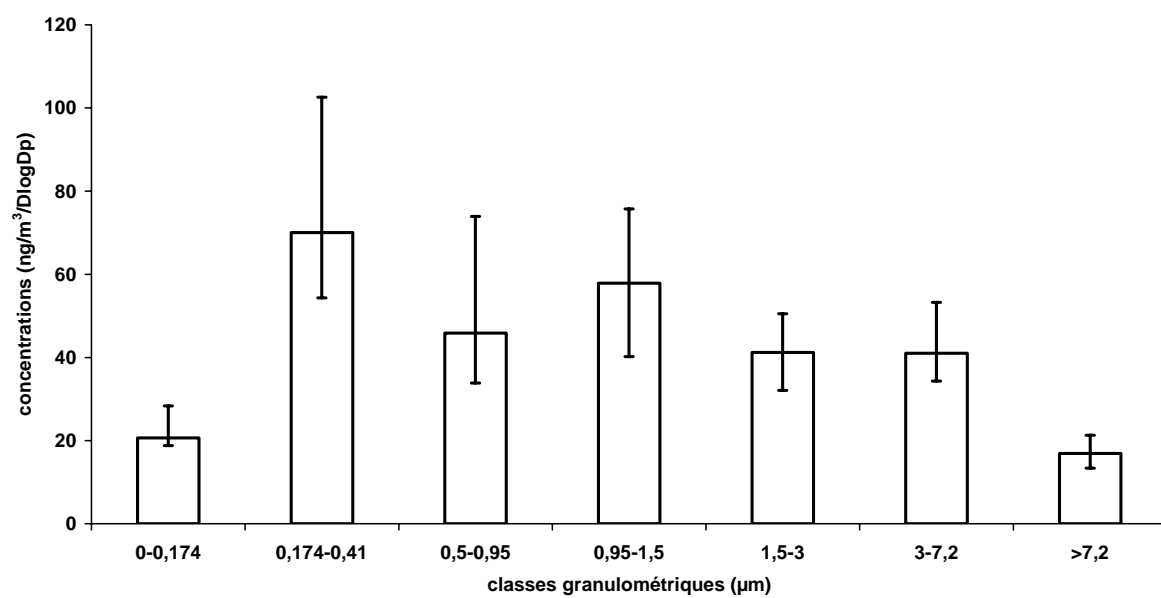


Figure n°III-24 : Répartition granulométrique du potassium (impacteur virtuel)

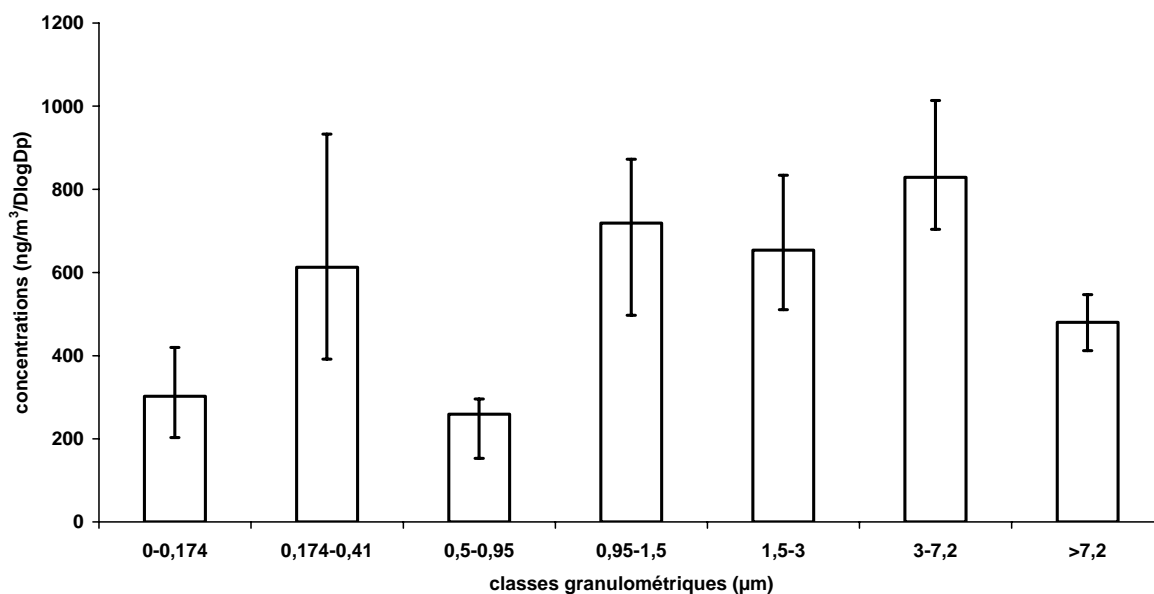


Figure n°III-25 : Répartition granulométrique du calcium (impacteur virtuel)

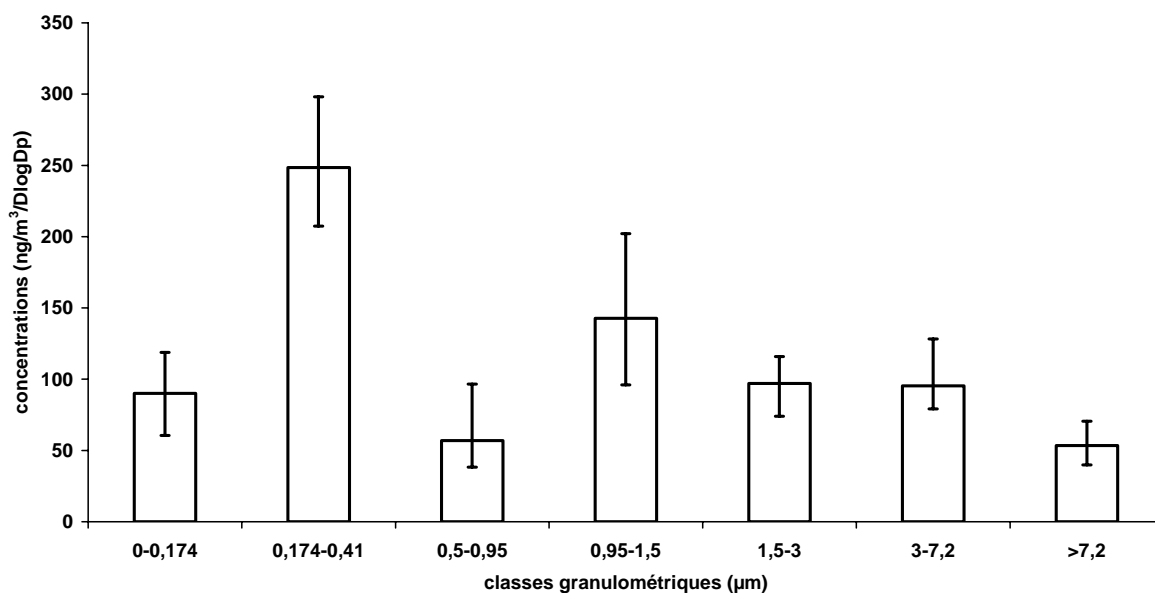


Figure n°III-26 : Répartition granulométrique de l'aluminium (impacteur virtuel)

Les éléments tels que le zinc, le potassium et l'aluminium possèdent une distribution granulométriques bi-modale comprenant :

- un mode majoritaire dans les particules sub-microniques : classe 2 (0.174 – 0.41 μm) ;
- un mode secondaire dans les particules super-microniques : classe 4 (0.95-1.5 μm).

Les éléments tels que le manganèse et le calcium possèdent également une distribution granulométrique bi-modale mais dont les modes principaux se répartissent différemment que pour les autres éléments :

- le mode majoritaire se situant dans les particules super-microniques : en classe 4 ($0.95 - 1.5 \mu\text{m}$) pour le manganèse et des classes 4 à 6 ($3-7.2 \mu\text{m}$) pour le calcium. Le calcium présente une distribution granulométrique un peu plus complexe le mode majoritaire est très large, il comprend 3 classes et peut se décomposer en deux avec un premier maximum en classe 6 et un second en classe 4 ;
- le mode secondaire se situant dans particules sub-microniques : en classe 2 ($0.174-0.41 \mu\text{m}$) pour les deux éléments.

La multiplicité des modes granulométriques peut s'expliquer, comme nous l'avons vu précédemment, par des origines diverses et séparées : le mode fines particules révélant une origine anthropique et le mode grosses particules une origine naturelle ; mais d'autres hypothèses peuvent être avancées :

- **origine anthropique exclusive** selon le principe que les aérosols émis sont principalement fins puis ils s'agglomèrent entre eux ou se fixent sur les poussières en suspension pour former le mode « grosses particules ». Cette hypothèse conviendrait au zinc qui a une origine anthropique majoritaire. Ses facteurs d'enrichissement par rapport à la source crustale s'échelonnent de 158 en classe 7 à 601 en classe 3 renforçant ainsi le caractère anthropique du zinc. Les sources d'émission de zinc sont variées mais la présence de l'UIOM de Toulon laisse croire qu'il s'agit de l'émetteur principal de la zone d'étude.
- **Origine naturelle exclusive** : les particules émises par des processus mécaniques appartiennent au domaine des grosses particules ; l'arrachement et l'envol de particules crustales font partie de ces processus mécaniques qui créent des particules majoritairement grosses mais la présence de plus fines particules n'est pas à exclure. Des particules plus fines déjà déposées à terre peuvent se remettre en suspension dans l'air et formeraient le mode fin des distributions granulométriques des aérosols principalement d'origine terrigène. De plus un autre phénomène peut intervenir : l'éloignement de la source d'émission créant une sélection granulométrique naturelle provoquant le dépôt des particules plus grosses sous l'effet de la gravité à de faibles distances de la source d'émission. Ainsi si la source d'émission est éloignée, le mode des fines particules peut apparaître. Cette hypothèse pourrait être valable pour

l'aluminium, le manganèse et le potassium, éléments considérés dans la littérature comme principalement d'origine naturelle. Les facteurs d'enrichissement de l'aluminium calculés par rapport à la source crustale (élément de référence Ti) montre que l'aluminium n'est pas enrichi dans les particules atmosphériques par rapport à la source crustale confirmant ainsi son origine terrigène. Il en est de même pour le potassium et le manganèse.

Tableau n°III-17 : Facteurs d'enrichissement calculés par rapport à la source crustale

	Classe1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
EF_{Ti}(Al)	2.5	2.6	0.4	0.3	0.5	0.6	1
EF_{Al}(K)	0.5	1.4	2.9	1.6	1.5	1.5	1.1
EF_{Al}(Mn)	1.4	2	4.5	2.8	2.6	2.6	2

- **Origine mixte naturelle et anthropique :** dans l'air ambiant, les aérosols atmosphériques sont composées d'un mélange de particules d'origines et de natures différentes. Ceci peut être illustré par le cas du calcium qui possède une distribution granulométrique plus complexe que celles des autres éléments. Le calcium possède deux maxima dans les particules super-microniques et un maximum secondaire dans les sub-microniques. Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport à la source crustale montrent un certain enrichissement du calcium dans les échantillons environnementaux. Les EF calculés par rapport à la source UIOM montre un rapport proche de 1 pour les particules des classes 1 à 3. Les facteurs d'enrichissement sont plus élevés pour le filtre prélevé en cheminée permettant de préciser que la nature des particules recueillies dans l'air ambiant est plus proche des cendres de filtres à manche que des prélèvements fait dans la cheminée. Ainsi, l'UIOM serait une source d'émission importante de calcium provenant du système d'épuration des gaz utilisé par l'UIOM (pulvérisation de lait de chaux). Plus particulièrement, on note que les cendres de filtre à manche participent à la contamination de l'air ambiant (tout n'est pas stoppé par les filtres à manche) et que ces poussières de cheminée contribuent plus à la contamination de l'air ambiant dans les particules fines.

Tableau n°III-18 : Facteurs d'enrichissement du calcium

	Classe1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6	Classe 7
EF_{Al}(Ca)	8.4	9.6	14	13.4	16.9	21.8	23.8
EF_{Zn}(Ca filtre)	1.9	2.2	2.5	4.4	7.5	11.1	16.2
EF_{Zn}(Ca cendre)	0.7	0.9	1	1.7	2.8	4.2	6.1

L'étude granulométrique associée à la composition chimique élémentaire des particules ainsi que l'utilisation de quelques outils adaptés tels que les facteurs d'enrichissement, les coefficients de corrélation, le diamètre aérodynamique moyen pondéré, les rapports élémentaires, permettent de mettre en évidence les différentes sources influençant la zone d'étude. Grâce à ces outils, différentes sources ont été repérées et caractérisées :

- la source marine : Na-Mg-K, plutôt génératrice de particules géantes;
- la source terrigène : Al, Ti, Mn, Fe, Ba, Mg, K, Ca, également représentée par les particules géantes ;
- une source anthropique relative à l'environnement urbain : V principalement dans les fines particules ;
- la source UIOM : Ba, Ca, Zn, Cu, Cd, Pb avec des granulométries variables. Le baryum et le calcium issu de l'UIOM seraient plutôt dans les fines particules ;

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble de ce chapitre a permis de réaliser un état des lieux de la pollution sur Toulon et de répondre à la question : à quel type d'aérosol appartient l'aérosol toulonnais ?

L'étude des particules en fonction de leur nombre a permis de montrer que l'aérosol toulonnais était constitué d'un mélange de particules issues de sources naturelles pouvant être la re-suspension de sols et les embruns marins et de particules urbaines influencées par le trafic routier et les émissions industrielles.

L'utilisation des facteurs d'enrichissement et de l'analyse factorielle a permis de définir les sources potentielles en présence :

- la mer ;
- la re-suspension de sols naturels, de poussières émanant du trafic automobile ou des industries ;

- une source urbaine caractérisée par le vanadium ;
- l'UIOM ;

L'étude granulométrique en fonction de la composition élémentaire a confirmé les résultats des facteurs d'enrichissement et de l'analyse factorielle et renseigne sur les caractéristiques granulométriques des éléments associés à ces sources d'émission.

Ainsi, la source UIOM a pu être repérée dans l'air ambiant par un mélange de particules contenant : du zinc, du cuivre, du calcium, du baryum (calcium et baryum associés plutôt aux particules fines), du cadmium, du plomb et du fer. Des doutes peuvent subsister sur ces trois derniers éléments car d'une part, l'analyse factorielle regroupe le cadmium et le plomb mais ne les met en relation avec aucun autre élément pouvant confirmer l'origine UIOM et d'autre part, la source terrigène du fer masque l'influence anthropique.

Maintenant que le type d'aérosol est bien défini et que les sources principales sont repérées, il faut estimer la contribution de chacune de ces sources à la qualité de l'air ambiant dans notre zone d'étude. Ce sera le sujet du prochain chapitre.

- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M. et Greenwood, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35(27): 4581-4591.
- Baladasano, J.M., Valera, E. et Jimenez, P., 2003. Air quality data from large cities. *The Science of the Total Environment*, 307: 141-165.
- Beceiro-Gonzalez, E., Andrade-Garda, J.M., Serrano-Velasco, E. et Lopez-Mahia, P., 1997. Metals in airborne particulate matter in La Coruna (NW Spain). *The Science of the Total Environment*, 196: 131-139.
- Brown, J., Colling, A., Park, D., Phillips, J., TROthery, D. et Wright, J., 1991. *Seawater : its composition, properties and behaviour*. Open University, Walton Hall, Milton Keynes, Oxford, 165 pp.
- Chester, R., Nimmo, M., Murphy, K.J.T. et Nicolas, E., 1990. Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean : data from a station on Cap Ferrat., 2nd EROS 2000 Workshop. *Water Pollut. Res. Reports*, Blanes, Spain, pp. 597-612.
- Chow, J.C., 1995. Measurement methods to determine compliance with air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45: 320-382.
- Da-Tong, N., Liang-Xi, Z. et Yong-Seung, C., 1996. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of Northern China. *Atmospheric Environment*, 30(13): 2355-2362.
- Divita, F., Ondov, J.M. et Suarez, A.E., 1996. Size spectra and atmospheric growth of V-containing aerosol in Washington, DC. *Aerosol Science and Technology*, 25: 256-273.
- Dodd, J.A., Ondov, J.M. et Tuncel, G., 1991. Multimodal size spectra of submicronimeter particles bearing various elements in rural air. *Environment Science and Technology*, 25(5): 890-903.
- Espinosa, A.J.F., Ternero Rodriguez, M., Barragan de la Rosa, F.J. et Jimenez Sanchez, J.C., 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*, 35(14): 2595-2601.
- Fang, G.C., Chang, C.N., Chu, C.C., Wu, Y.S., Fu, P.P.C., Yang, I.L. et Chen, M.H., 2003. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*, 308(1-3): 157-166.
- Fernandez Espinoza, A.J., Ternero Rodriguez, M., Barragan de la Rosa, F.J. et Jimenez Sanchez, J.C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment*, 36: 773-780.
- Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts, J.N., 1986a. Particulate matter in the atmosphere : primary and secondary particles, *Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons, New York, pp. 727-869.
- Flament, P., Lepêtre, A. et Noel, S., 1987. Aérosols côtiers dans le nord de la Manche. *Oceanologica Acta*, 10(1): 49-61.
- Galli, B.C., Bürki, P.R., Nyffeler, U.P. et Schindler, P.W., 1988. Particle size distribution of airborne trace metals. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 35: 111-118.
- Harrison, R.M., Yin, J.X., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J. et Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5-10 μ m) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment*, 35(21): 3667-3679.
- Horvath, H., Kasahara, M. et Pesava, P., 1996. The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location. *Journal of Aerosol Science*, 27(3): 417-435.
- Hu, C.-W., Chao, M.-R., Wu, K.-Y., Chan-Chien, G.-P., Lee, W.-J., Chang, L.W. et Lee, W.-S., 2003. Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings

- of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 37: 2845-2852.
- Infante, R. et Acosta, I.L., 1991. Size distribution of trace metals in Ponce Puerto Rico air particulate matter. *Atmospheric Environment*, 25B(1): 121-131.
- Janssen, N.A.H., Van Mansom, D.F.M., Van Der Jagt, K., Harssema, H. et Hoek, G., 1997. Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. *Atmospheric Environment*, 31(8): 1185-1193.
- Krivan, V., Franek, M., Baumann, H. et Pavel, J., 1990. Sequential multielement analysis of a single aerosol filter by different instrumental and wet-chemical methods. *Fresenius Journal Analytical chemistry*, 338: 583-587.
- Lyons, J.M., Venkataraman, C., Hafner Main, H. et Friedlander, S., 1993. Size distributions of trace metals in the Los Angeles atmosphere. *Atmospheric Environment*, 27B(2): 237-249.
- Main, H.H. et Friedlander, S.K., 1990. Dry deposition of atmospheric aerosols by dual travers method-I. area source. *Atmospheric Environment*, 24A: 103-108.
- Manoli, E., Voutsas, D. et Samara, C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36(6): 949-961.
- Milford, J.B. et Davidson, C.I., 1985. The sizes of particulate trace elements in the atmosphere - A review. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 35(12): 1249-1260.
- Morawska, L., Thomas, S., Bofinger, N., Wainwright, D. et Neale, D., 1998. Comprehensive characterization of aerosols in a subtropical urban atmosphere: particle size distribution and correlation with gaseous pollutants. *Atmospheric Environment*, 32(14-15): 2467-2478.
- Morawska, L., Thomas, S., Jamriska, M. et Johnson, G., 1999. The modality of particle size distributions of environmental aerosols. *Atmospheric Environment*, 33(27): 4401-4411.
- Noack, Y., Le Floch, M., Robin, D., Leopold, A. et Alary, C., 2001. Comparaison des mesures de PM10 par des préleveurs TEOM et Partisol sur deux sites du sud de la France. *Pollution Atmosphérique*, 171: 413-426.
- Ondov, J.M., Biremann, A.H., Heft, R.E. et Koszykowski, R.F., 1981. Atmospheric aerosol source/air quality relationships : elemental composition of atmospheric fine particles emitted from coal burned in a modern power plant equipped with flue gas desulfurisation system. *ACS Symp. ser.*, 161: 173-187.
- Ondov, J.M. et Divita, F., 1993. Size spectra for trace elements in urban aerosol particles by instrumental neutron activation analys. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 167(2): 247-258.
- Pakkanen, T.A., Hillamo, R.E., Keronen, P., Maenhaut, W., Ducastel, G. et Pacyna, J.M., 1996. Sources and physico-chemical characteristics of the atmospheric aerosol in southern Norway. *Atmospheric Environment*, 30(9): 1391-1405.
- Parmar, R.S., Satsangi, G.S., Kumari, M., Lakhani, A., Srivastava, S.S. et Prakash, S., 2001. Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra. *Atmospheric Environment*, 35(4): 693-702.
- Person, A., Le Moullec, Y. et Gilibert, E., 1995. Evaluation et surveillance de l'impact d'une usine d'incinération d'ordures ménagères en région parisienne. *Pollution Atmosphérique*: 69-81.
- Rizzio, E., Giaveri, G., Arginelli, D., Gini, L., Profumo, A. et Gallorini, M., 1999. Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a

- rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis. *Science of the Total Environment*, 226(1): 47-56.
- Robache, A., 2001. Caractérisation des aérosols dans l'air ambiant : application à la recherche de sources, Université des sciences et techniques de Lille, Ecole des Mines de Douai, Lille, 194 pp.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A. et Mantilla, E., 2002. Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 36(19): 3101-3112.
- Ruellan, S. et Cachier, H., 2001. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment*, 35(2): 453-468.
- Sandroni, V. et Mignon, C., 1997. Significance of trace metal medium-range transport in the western Mediterranean. *The Science of the Total Environment*, 196: 83-89.
- Santamaria, J., Fernandez, M., Mendez, J. et Bomboi, M.T., 1990. Particle size distribution of metals in the atmosphere of Madrid (Spain). *Fresenius Journal of Analytical chemistry*, 337: 362-365.
- Savoie, D.L. et Prospero, J.M., 1982. Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 9(10): 1207-1210.
- Singh, M., Jacques, A., Sioutas, C., 2002. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 36: 1675-1689.
- Thomas, S. et Morawska, L., 2002. Size-selected particles in an urban atmosphere of Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 36(26): 4277-4288.
- Turnbull, A.B. et Harrison, R.M., 2000. Major component contributions to PM10 composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34(19): 3129-3137.
- Wiersma, G.B. et Davidson, C.I., 1986. Trace metals in the atmosphere of rural and remote areas. In: J.O.a.D. Nriagu, C.I. (Editor), *Toxic metals in the atmosphere*. Wiley, New York, pp. 201-266.
- Williams, M. et Bruckmann, P., 2001. A report on guidance to member states on PM10 monitoring and intercomparaisons with the reference method., EC Working group on particulate matter.
- Zou, L.Y. et Hooper, M.A., 1997. Size-resolved airborne particles and their morphology in central Jakarta. *Atmospheric Environment*, 31(8): 1167-1172.

CHAPITRE IV : RECHERCHE DES SOURCES





CHAPITRE IV : RECHERCHE DES SOURCES

Le travail réalisé dans les chapitres précédents, à savoir la description de la zone d'étude, des conditions météorologiques, des sources potentielles en présence, la caractérisation physico-chimique de l'aérosol toulonnais, a permis une meilleure compréhension de la situation générale face aux problèmes d'identification et de caractérisation des émissions particulières métalliques de l'UIOM de Toulon. C'est sur ces connaissances que va s'appuyer l'étude statistique. En effet, dans ce chapitre, le problème posé est la détermination du nombre de sources d'émission atmosphérique qui influencent les sites de prélèvement, de leur composition élémentaire et de leur contribution dans chaque échantillon à partir d'analyses élémentaires chimiques réalisées sur des échantillons prélevés dans l'air ambiant (donc d'un mélange). Cette question peut être résolue grâce au modèle « récepteur » qui repose sur l'analyse exploratoire des données. Cette analyse statistique globale permet de mettre en relation les données entre elles et de définir des corrélations à partir d'un nombre réduit d'hypothèses et d'incertitudes. Les résultats issus de cette modélisation sont mis en relation avec les résultats des travaux réalisés dans les chapitres précédents ainsi qu'avec les données météorologiques (direction et de vitesse des vents) afin de localiser géographiquement de la provenance des sources et d'aider à la caractérisation des sources.

I. Modèle « Récepteur »

I.1. Principe de base : description du modèle « récepteur »

Le modèle « récepteur » est généralement appliqué pour résoudre les problèmes de mélange linéaire dans l'air ambiant, dans une problématique qualité de l'air (Hopke, 1991). Il s'agit d'estimer le nombre de sources, la composition chimique et la contribution de chacune d'elles à partir des seules données de concentrations élémentaires disponibles dans l'air ambiant (Gordon, 1988; Hopke, 1991). Le principe de base des modèles de type récepteur est celui du bilan massique. La concentration c_i , d'un élément i mesuré au site récepteur est composée de la somme des contributions de chacune des sources environnantes :

$$c_i = \sum_k c_{ik} + e \quad (\text{eq. IV-1})$$

c_{ik} est la concentration de l'élément i due à la source k ;

e est le terme d'erreur qui permet de prendre en compte la concentration de fond et les incertitudes analytiques.

Le terme c_{ik} peut se décomposer de la manière suivante :

$$c_{ik} = a_{ik} * f_k \quad (\text{eq. IV-2})$$

où a_{ik} est la contribution de la source k pour l'élément i ;

et f_k est le profil de composition de la source k ; (chaque source peut être décrite par une association d'éléments spécifiques et de leur abondance dans cette source k , le profil correspond aux concentrations d'éléments spécifiquement issus de la source k) ;

Insérons l'éq.2 dans l'éq. 1 et généralisons l'équation obtenue à l'ensemble des échantillons et des éléments analysés :

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^q a_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{eq. IV-3})$$

c_{ij} correspond à la concentration du $i^{\text{ème}}$ polluant mesuré dans le $j^{\text{ème}}$ échantillon ;

a_{ik} correspond à la contribution de la $k^{\text{ème}}$ source pour le $i^{\text{ème}}$ polluant ;

f_{kj} correspond à la composition de la $k^{\text{ème}}$ source dans le $j^{\text{ème}}$ échantillon ;

e_{ij} correspond au terme d'erreur dû aux concentrations de fond et aux erreurs analytiques de chaque polluant dans chaque échantillon ;

q correspond au nombre de sources présentes dans le système.

L'utilisation du modèle récepteur est toutefois soumise à certains pré-requis :

- les caractéristiques physico-chimiques des sources d'émission doivent être constantes pendant la période de l'étude ;
- chaque source influençant la zone de prélèvement doit être chimiquement linéairement indépendante des autres ;

- aucune modification des caractéristiques physico-chimiques ne doit intervenir pendant le transport de la source d'émission au site récepteur (Hopke, 1991; Moro, 1997) ;
- le nombre d'espèces chimiques mesurées doit être impérativement supérieur au nombre de sources présentes dans le système.

I.2. Méthodes de résolution

I.2.1 Chemical Mass Balance Receptor Model (CMB)

L'approche CMB obéit à l'analyse factorielle et aux modèles de régressions linéaires multiples (Watson, 1984). Elle s'appuie sur la connaissance des sources : de leur composition chimique, de leur localisation, de leur histoire, etc. Si le nombre de sources q et le profil de chacune d'elle f_{kj} (eq. IV-3) sont à priori connus alors il est facile de retrouver a_{ik} par des techniques d'inversion et de régression de matrice qui sont la base des modèles de balance des masses chimiques (CMB) (Watson et Chow, 2002). La contribution de chaque source peut être extraite en utilisant différentes méthodes :

- l'utilisation d'une espèce unique comme traceur (Miller et al., 1972) ;
- l'utilisation de programme linéaire (Houglund, 1983) ;
- la variance effective des moindres carrés pondérés (Watson, 1984) ;
- etc.

La variance effective des moindres carrés pondérés est la plus communément appliquée car :

- elle fournit les solutions les plus probables aux équations de CMB émanant des hypothèses établies dans le modèle ;
- elle utilise toutes les données chimiques disponibles et pas seulement une espèce dite « traceur » ;
- elle estime l'incertitude des contributions des sources en se basant sur la précision (l'erreur analytique associée) des concentrations dans l'air ambiant ainsi que celle des profils de sources ;
- elle donne plus d'influence aux espèces ayant une bonne précision qu'à celles ayant des précisions plus basses.

Pour fonctionner, le modèle CMB nécessite quelques hypothèses telles que :

- la constance des compositions des sources d'émission pendant toute la période d'échantillonnage de sources et des données ambiantes ;
- la non inter-réactivité des espèces chimiques ;
- le recensement et la caractérisation de toutes les sources d'émission influençant le site récepteur ;
- le nombre de source ou les catégories de sources doit être inférieur ou égal au nombre d'espèces ;
- l'indépendance linéaire les uns des autres des profils de sources ;
- les incertitudes de mesure doivent être aléatoires, non corrélées et normalement distribuées.

I.2.2. Essai d'utilisation du modèle CMB

Dans la pratique, il est difficile d'estimer le nombre de sources influençant le site récepteur et encore plus de connaître leur profil exhaustif. Un essai a été réalisé à partir des concentrations élémentaires environnementales aux sites récepteurs et de profils de sources issus de la littérature ainsi que de prélèvements locaux. Ces profils décrivent les sources telles que : la remise en suspension de sols naturels locaux, de poussières urbaines, de poussières automobiles et d'autoroute, les aérosols marins (Watson et al., 1994; Watson, 2001), les incendies de végétation et agricoles (Watson et al., 1994; Engelbrecht et al., 2002), l'incinération d'ordures ménagères (Watson et al., 1994) ainsi que les cendres de l'incinérateur d'ordures ménagères de Toulon, les poussières de carrières, de métallurgie (Watson et al., 1994). Les profils de ces sources sont détaillés en annexe E.

Malgré une recherche bibliographique adaptée à la problématique de notre étude et l'utilisation de données locales dans les profils, le modèle n'a pu converger et proposer une solution. Cet échec de la modélisation CMB est certainement dû à :

► **un manque de profils de sources adaptés à notre étude. Le recensement et la caractérisation de toutes les sources est une tâche délicate pour plusieurs raisons :**

- les particules fines peuvent être transportées sur plusieurs kilomètres ;
- l'établissement de la composition chimique d'une source fixe et ponctuelle est difficile à obtenir à cause du manque de renseignements exhaustifs sur ces émissions. En effet, les normes à l'émission obligent les exploitants à certains contrôles qui ne sont en

aucun cas adaptés à notre type d'étude en terme de norme de prélèvement et de rendu de résultats. Nous ne disposons que de prélèvement de cendres collectées en bas des filtres à manche et cela ne correspond pas à ce qui est émis ou tout au moins à ce qui est collecté dans l'air ambiant ;

- le recensement et la caractérisation physico-chimique des sources diffuses sont encore plus délicat à obtenir ;

► **principe de CMB est basé sur la mise en relation des profils de sources d'émission avec des concentrations élémentaires prélevées dans l'environnement, or ce qui est prélevé n'est pas ce qui est émis. En effet, durant son voyage dans l'atmosphère la particule subit différents changements d'état physique et/ou chimique comme la biodégradation, la volatilisation, la création d'aérosol secondaire ou la conversion gaz/particule.**

► **les profils issus de la littérature sont peu nombreux, anciens et ne sont pas toujours extrapolables d'une étude à l'autre.**

L'utilisation de ce type de modèle reste soumis à des pré-requis qui nous ont été difficilement accessibles. Cette modélisation ayant échouée, d'autres méthodes statistiques restent à notre disposition pour régler le problème de recherche de sources telles que les méthodes d'analyse statistique multi-variée.

I.2.3. Méthodes statistiques multi-variées

Contrairement à CMB, ces méthodes permettent de trouver les corrélations, les tendances et les relations au sein même des données environnementales avec peu d'hypothèses (Tukey, 1977). La solution obtenue n'est généralement pas unique et la connaissance à priori du milieu est nécessaire pour accepter ou rejeter une source potentielle. Elles donnent également une estimation de la contribution de chaque source. Elles n'ont pas besoin d'autant de pré-requis que CMB par rapport au recensement et à la connaissance de la composition chimique des rejets des sources. Seul un jeu de données environnementales suffisamment important (un minimum d'une centaine d'échantillons) est nécessaire. De nombreuses méthodes multi-variées existent :

- l'analyse en composantes principales (ACP) est utilisée pour réduire le nombre de variables du problème en regroupant les variables corrélées entre elles. Cette réduction des dimensions du problème est réalisée en transformant les données en de nouvelles variables de référence non corrélées entre elles dites composantes principales. Cette méthode est souvent utilisée dans les études environnementales et correspond à une étape intermédiaire à la résolution du problème de recherche de sources par la méthode du modèle récepteur. De plus, l'ACP permet d'obtenir une première approche qualitative du problème de mélange de sources mais celle-ci n'est pas satisfaisante en terme d'estimation des contributions des sources. Pour répondre à cette question une variante est utilisée qui est la Target Transformation Factor Analysis (TTFA ou analyse des cibles par composantes principales). Cette méthode s'appuie sur le principe de l'ACP en exprimant les concentrations par rapport au « zéro absolu » et non pas par rapport à une valeur moyenne et utilise une rotation cible (Target Rotation). Cette méthode a été développée pour l'air ambiant par Hopke, (Clarkson University, Postdam, New York) et a été utilisée dans de nombreuses études sur la caractérisation des sources de pollution dans l'air ambiant (Chang et al., 1988; Hopke, 1989; Hopke, 1991; Borbely-Kiss et al., 1993; Moro, 1997) ;
- La « Positive Matrix Factorization » (PMF) développée par Paatero et Tapper (1994) résout l'équation du modèle récepteur par une méthode itérative de rotation qui applique le principe des moindres carrés pour la minimisation du nombre de sources et qui utilise des contraintes de non négativité des compositions et des contributions des sources (Paatero et Tapper, 1994). Cette méthode a été appliquée dans de nombreuses études d'estimation de sources d'aérosols telles que celles de Juntto et Paatero (1994) ; Xie et al. (1999) ; Chueinta et al.(2000) ; Ramadan et A. (2000) ; Polissar et al. (2001), (Juntto et Paatero, 1994; Xie et al., 1999; Chueinta et al., 2000; Ramadan et al., 2000; Polissar et al., 2001), etc ;
- modèle UNMIX développé par Henry, (West Hills Californie). UNMIX s'appuie sur une résolution géométrique du problème de mélange qui est « extended self-modeling curve resolution » ainsi que sur l'analyse factorielle avec prise en compte de contraintes de non négativité des profils et des contributions des sources et de contraintes additionnelles propres au type de problème à résoudre.

La méthode d'analyse multi-variée utilisée dans notre étude est le modèle UNMIX 2 développé et mise à disposition gratuitement par R.C. Henry.

II. Modèle UNMIX

Ce modèle essaie de résoudre le problème de mélange général où les données sont considérées être des combinaisons linéaires d'un nombre inconnu de sources de compositions inconnues qui contribuent en une quantité inconnue dans chaque échantillon.

II.1. Principe de base (Henry, 1990; Henry, 1997; Kim, 1999; Kim, 2000; Henry, 2001)

ESMCR, extended self-modeling curve résolution

La méthode appelée self-modeling curve resolution a été mise en place par Lawton et Sylvestre pour placer les limites des solutions du problème de mélange quand certaines contraintes physiques naturelles doivent être respectées (Lawton et Sylvestre, 1971). Les travaux originaux ont été effectués sur un problème simple de mélange à deux sources. Unmix s'appuie sur cette même méthode qui a été généralisée à un nombre arbitraire de source par Henry et Kim (Henry, 1990; Kim, 1999; Kim, 2000). Il s'agit d'une méthode applicable à tout problème de mélange décrit par le modèle récepteur qui a pour forme matricielle :

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{F} \quad (\text{eq. IV-4})$$

C est la matrice de dimension $n \times m$ des n observations des m concentrations ambiantes d'éléments chimiques,

A est la matrice $n \times q$ contributions de sources,

F est la matrice de dimension $q \times m$ de composition des sources.

Cette méthode consiste tout d'abord à trouver les vecteurs propres de la matrice C par décomposition en valeurs singulières :

$$\mathbf{C} = \mathbf{U}\mathbf{D}\mathbf{V}^t \quad (\text{eq. IV-5})$$

où les colonnes de U sont les vecteurs propres de $\mathbf{C}\mathbf{C}^t$ (\mathbf{C}^t étant la matrice transposée de C) et les colonnes de V sont les vecteurs propres de $\mathbf{C}^t\mathbf{C}$, (\mathbf{V}^t étant la matrice transposée de V) et D la matrice diagonale des valeurs singulières correspondant aux racines carrées des valeurs

propres. Cette décomposition en valeurs singulières est apparentée à l'analyse en composantes principales.

Si une composition de source peut s'écrire comme un vecteur à m dimensions alors chaque composition possible de source en accord avec les données observées peut s'écrire comme une combinaison linéaire de vecteurs propres ce qui correspond à une colonne de la matrice V . La même chose est vraie pour les n vecteurs de dimension m formés par les observations des m éléments au site récepteur. Ainsi chaque vecteur de composition de source et chaque vecteur des observations peuvent être représenté comme un point dans l'espace des vecteurs propres défini par les colonnes de V . Une fois que l'on a défini l'espace des vecteurs propres, il existe une infinité de solutions au problème de mélange de source. Cependant, des contraintes physiques naturelles existent et doivent être respectées par chaque vecteur de composition de source :

- les données originales doivent être reproduites par le modèle et le modèle doit expliquer les observations ;
- les compositions des sources prédites doivent être non négatives, une source ne peut avoir de pourcentage négatif d'un élément, au pire il sera nul ;
- les contributions des sources prédites doivent être toutes non négatives. Une source ne peut émettre une masse nulle d'un élément ;
- la somme des fractions prédites des masses des éléments pour chaque source doit être inférieure ou égale à 1. La totalité des contributions doit être supérieure ou égale à la somme de ces parts.

Ces contraintes physiques naturelles peuvent être exprimées comme des inégalités linéaires de contraintes qui définiront des hyperplans dans l'espace des vecteurs propres. L'intersection de tous ces hyperplans non redondants définit une région de base dite « feasible region » que nous appellerons « la région potentielle ». Cette région potentielle doit contenir les points correspondant à la composition des vraies sources. Elle est illustrée par la figure n° IV-1 pour un cas d'un modèle à trois sources. Les contraintes de non négativité sur les compositions des sources définissent l'intérieur d'une pyramide irrégulière avec son sommet à l'origine et la première composante principale comme axe. Une seconde pyramide à l'intérieur de la première est définie par la contrainte de non négativité sur les contributions des sources prédites. Les points des sources pures doivent se trouver entre ces deux pyramides. Finalement, la condition sur la somme des vecteurs de composition de source

définit un hyperplan ne passant par l'origine et qui forme la base de la pyramide et donc la région potentielle.

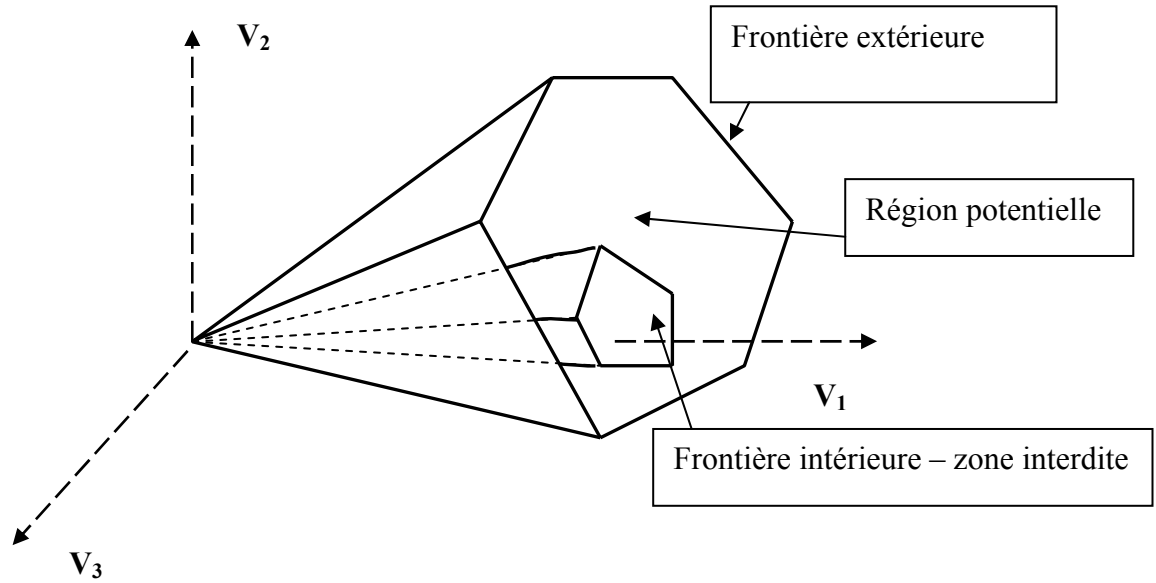


Figure n°IV-1 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques, d'après (Henry, 1990)

Une fois la région potentielle trouvée, il est nécessaire d'identifier où se trouvent les sources dans la région potentielle. L'approche utilisée est d'admettre un certain nombre d'informations physiques additionnelles à propos des compositions des sources, ces informations proviennent de la connaissance à priori du système par l'utilisateur. **Ces contraintes dites additionnelles** sont exprimées par des inégalités dans l'espace des vecteurs propres qui restreignent la localisation des sources à une petite partie de la région potentielle. Ces contraintes sont par exemple :

- la somme des contributions de toutes les sources estimées dans une période d'échantillonnage doit être inférieure ou égale à la masse totale observée pendant cette période à l'erreur de mesure près. Cette contrainte n'est pas facilement exprimée comme une combinaison linéaire des vecteurs propres mais s'exprime plutôt par la décomposition en valeurs singulières des données ambiantes auxquelles est ajoutée la masse totale de chaque jour. La masse totale est la somme des apports des sources pour chaque mesure quotidienne :

$$C_{TMk} = \sum_{j=1}^q A_{jk} \quad (\text{eq. IV-6})$$

C_{TMk} est la masse totale pour le jour k et A_{jk} est l'apport de la source j au jour k.

Cette équation implique que si la masse totale de chaque jour de mesure est ajoutée aux données ambiantes comme un premier élément alors une composition artificielle de 1 sera ajoutée à chaque composition de source comme un élément. Ainsi, le premier élément des V vecteurs propres, obtenus à partir de la décomposition en valeurs singulières des nouvelles données ambiantes étendues, inclut la masse totale. La contrainte de masse totale s'exprime dans l'espace des vecteurs propres comme suit :

$$f_{1j} = v_{11} t_{1j} + v_{12} t_{2j} + \dots + v_{1q} t_{qj} = 1 \quad (\text{eq. IV-7})$$

où t_{1j} est le 1^{me} élément du j^{me} vecteur de transformation de la matrice de transformation T .

L'erreur classique sur la mesure de la masse totale est admise à 10% ainsi ces égalités se dédoublent en inégalités :

$$f_{1j} = v_{11} t_{1j} + v_{12} t_{2j} + \dots + v_{1q} t_{qj} \geq 0.9 \quad (\text{eq. IV-8})$$

$$f_{1j} = v_{11} t_{1j} + v_{12} t_{2j} + \dots + v_{1q} t_{qj} \leq 1.1 \quad (\text{eq. IV-9})$$

Pour une solution complète, il faut une quantité minimum d'informations à priori pour chaque composante sur la chimie par exemple. Alors la région potentielle pour chaque composante est trouvée. Tous les sommets de cette région peuvent être translatés dans les compositions de sources grâce à :

$$F = VT^t \quad (\text{eq. IV-10})$$

Où T est la matrice des coordonnées des sommets. L'intervalle des compositions des sources possibles est obtenu en prenant la plus petite et la plus grande valeur de chaque élément appartenant à la composition correspondant au sommet. Alors des connaissances de chimie peuvent être utilisées pour identifier une source. Par exemple pour de la poussière de sol, le silicium a une composition comprise entre 0.3 et 0.1. Ces informations intéressantes pour identifier une source, le sont également pour trouver la région potentielle. Ces connaissances à priori de la composition de sources peuvent être utilisées comme contraintes physiques additionnelles pour restreindre la région potentielle grâce à leur expression en tant qu'inégalités dans l'espace des vecteurs propres et identifier les sources. Par exemple dans un espace à trois dimensions (trois sources), trois contraintes additionnelles pour les trois sources exprimées comme des inégalités dans l'espace des vecteurs propres forment des cubes

pouvant appartenir ou pas à la région potentielle. Seuls les cubes appartenant entièrement à la région potentielle pourront être des candidats pour la vraie source (Cf. figure n°IV-2).

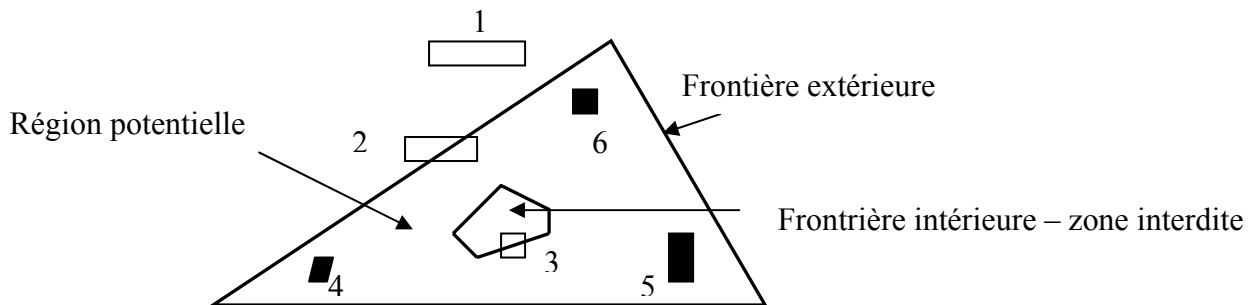


Figure n° IV-2 : Région potentielle de sources formée par les contraintes physiques additionnelles dans l'espace des vecteurs propres V . Les zones 4, 5, 6 sont les seules à contenir les vraies sources d'après (Kim, 1999)

Les coordonnées dans l'espace des vecteurs propres du centre de gravité de la région potentielle identifiée comme seule à contenir la source vraie correspondent à la composition de la source estimée. Une fois la composition trouvée la contribution de la source se déduit simplement de la relation linéaire du modèle récepteur.

Cette méthode s'appuyant sur la décomposition en valeurs singulières et les contraintes physiques naturelles et additionnelles permet de trouver la composition et la contribution de chaque source influençant le système. Cependant un problème subsiste qui est la détermination du nombre de facteurs donc de sources. Henry et al. (1999) ont mis au point une méthode pour estimer le nombre de source.

II.2. Détermination du nombre de facteurs avec l'algorithme NUMFACT

UNMIX utilise l'algorithme NUMFACT pour résoudre ce problème. NUMFACT (Henry et al., 1999) ré-échantillonne les données et calcule la longueur moyenne au carré du $i^{\text{ème}}$ vecteur propre projeté des données ré-échantillonnées dans l'espace traversé par le premier i vecteur propre original. L'idée présente dans NUMFACT est que s'il y a q facteurs dans les données, alors les premiers q vecteurs propres des données ré-échantillonnées auront une large projection dans l'espace traversé par les vecteurs propres originaux. Les directions des vecteurs propres associés aux erreurs de mesures sont aléatoires et leur projection l'est aussi. NUMFACT dépend des rapports de ces projections qui peuvent alors être interprétées comme une régression de la somme des carrés et de l'erreur de la somme des carrés. Ainsi

NUMFACT calcule un paramètre correspondant au rapport signal sur bruit qui doit être supérieur ou égal à 2.

De plus, le modèle étant basé sur une analyse en composante principale, il calcule le minimum du carré de r qui correspond au pourcentage d'explication de la variance de chaque facteur ou source. Ainsi si le minimum de r^2 est de 0.98 pour q sources cela signifie que 98% de la variance de chaque espèce est expliqué pour un modèle à q sources. Le nombre de source déterminée par le modèle est le nombre de facteur avec un rapport signal/bruit supérieur à 2 et un minimum de r^2 supérieur à 0.8.

II.3. Estimation de l'erreur sur la composition des sources

UNMIX calcule donc le nombre de sources, la composition de chaque source et leur contribution dans chaque échantillon. Mais comment évaluer la réalité du modèle proposé ? Il répète la simulation 100 fois et calcule la moyenne de la composition estimée des sources, la déviation standard (sigma) et le rapport composition sur deux sigmas. Ce dernier paramètre doit être supérieur à 1.

III. Application d'UNMIX à la caractérisation des sources à Toulon

III.1. Préparation des données

Dans la pratique, beaucoup de modèles sont performants pour répondre à la problématique de la reconnaissance de sources à partir d'un mélange ambiant cependant il faut garder à l'esprit que tout modèle, aussi performant qu'il soit, n'échappe pas à la plus grande contrainte qui est la sélection des données et la détermination des outliers (valeurs aberrantes) qui peuvent influencer les résultats de l'étude statistique. Il faut avoir un regard critique par rapport aux données et les replacer dans leur contexte naturel et dans une problématique scientifique bien définie (Cf. chapitre précédent sélection des données).

Une seule variante à la sélection des données du chapitre précédent a été utilisée pour limiter les valeurs manquantes : les valeurs inférieures à la limite de détection sont prises égales à la limite de détection.

III.2. Données aidant à l'interprétation des résultats

Ces données ne sont pas directement utilisées dans la modélisation Unmix, elles viennent s'ajouter aux résultats de la modélisation afin de replacer ceux-ci dans le contexte de l'étude. Il s'agit d'un appui à l'interprétation des profils de sources définies par la modélisation Unmix.

III.2.1. Connaissance du système

L'aérosol toulonnais est constitué d'un mélange de particules issues de sources naturelles pouvant être la re-suspension de sols et les embruns marins et de particules urbaines influencées par le trafic routier et des émissions industrielles.

L'utilisation des facteurs d'enrichissement et de l'analyse factorielle a permis d'envisager les sources potentielles en présence :

- la mer : Na-Mg ;
- la re-suspension de sols naturels Ti-Al ;
- ré-envol de poussières émanant du trafic automobile Cd-Pb ou des industries Mn-Fe ;
- une source urbaine caractérisée par le vanadium ;
- l'UIOM, Ba-Cu-Fe-Zn-Ca ;

III.2.2. Données météorologiques

III.2.2.1. Campagne de prélèvement 2001

Les vents : direction et vitesse

Les données de Météo France de la station de La Mitre localisée dans la petite rade de Toulon à 4 km au sud-est de l'UIOM ont été utilisées dans la suite de l'étude. Il s'agit de données tri-horaires de direction et de vitesse des vents.

Les figures n° IV-3 a, b, c, d, e, f représentent les roses des vents pour la période d'échantillonnage de chaque site de l'étude et pour la totalité de la période de prélèvement.

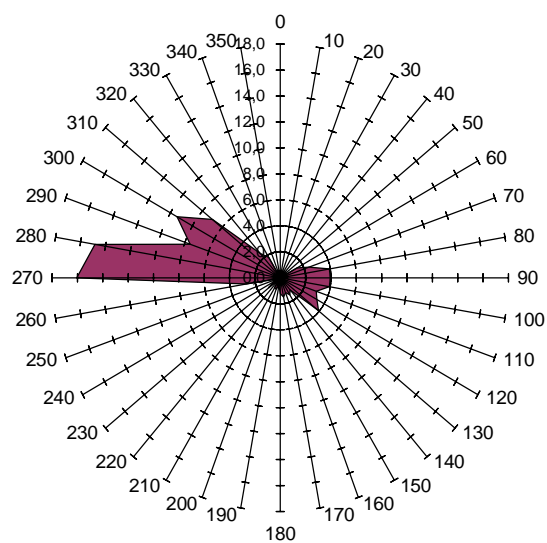


Figure n° IV-3a : Rose des vents du 06/04/01 au 17/05/01 (site 0)

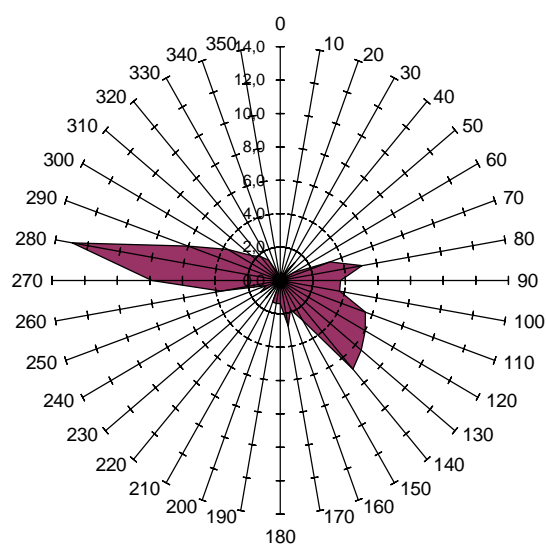


Figure n° IV-3b : Rose des vents du 09/06/01 au 06/07/01 (site 1)

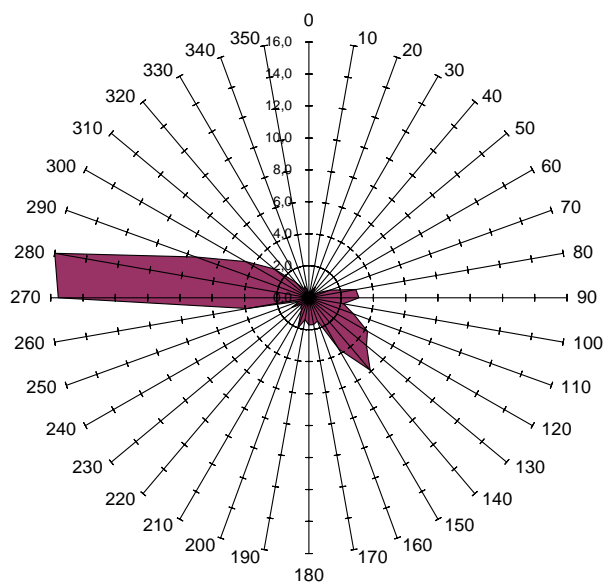


Figure n°IV-3c : Rose des vents du 13/06/01 au 4/09/01 (site 2)

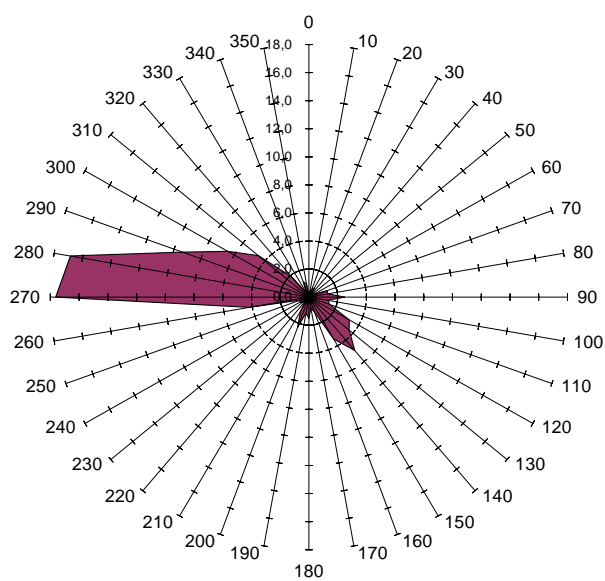


Figure n°IV-3d : Rose des vents du 12/07/01 au 18/09/01 (site3)

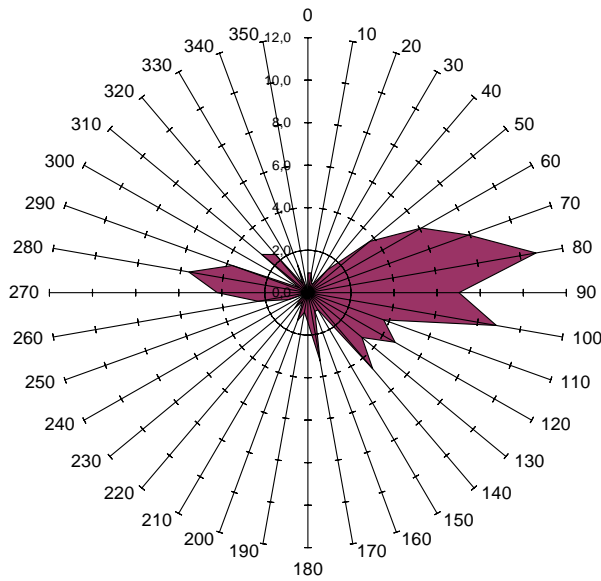


Figure n°IV-3e : Rose des vents du 29/09/01 au 26/10/01 (site 4)

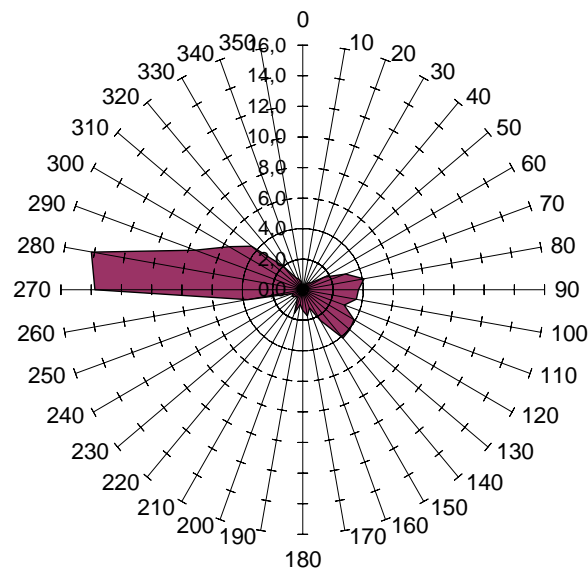


Figure n°IV-3f : Rose des vents sur l'ensemble de la période de prélèvement

Deux secteurs de vents se distinguent de ces roses des vents :

- le secteur W-WNW ($260^{\circ}\text{N} - 320^{\circ}\text{N}$) avec des fréquences maximales entre 13 % et 17,6 % (selon les sites) lors les périodes de prélèvement correspondant à l'échantillonnage sur les quatre premiers sites. Sur l'ensemble de la période de prélèvement la fréquence maximale de ce secteur correspond à 280°N avec 14.2%;

- le secteur E - SE (50° N – 150° N) est considéré comme un secteur secondaire pour les périodes de prélèvement des quatre premiers sites avec des fréquences maximales allant de 3,9 % à 6,9 % et le secteur principal pour la période de prélèvement du quatrième site avec un maximum à 10,7 %. Sur l'ensemble de la période de prélèvement les directions majoritaires sont 80° N, 130° N et 140° N représentant chacune 4.1% d la fréquence des vents.

D'un point de vue des vitesses des vents, la vitesse moyenne des vents sur l'ensemble de la campagne de prélèvement est de $4,7 \text{ ms}^{-1}$. La figure n°IV-4 représente la moyenne des vitesses des vents en fonction de la direction du vent. Les deux secteurs cités précédemment ont les vitesses moyennes des vents les plus importantes avec $6,2 \text{ ms}^{-1}$ et $6,0 \text{ ms}^{-1}$ pour les directions de 110° N et 270° N respectivement.

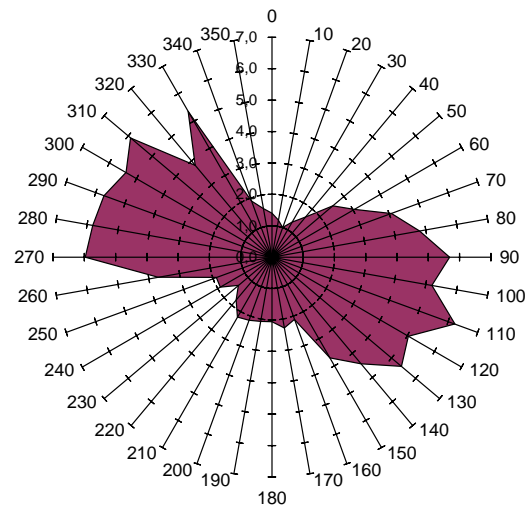


Figure n° IV-4 : Répartition de la vitesse moyenne des vents en fonction des directions

Les précipitations

Lors de cette campagne (171 jours de prélèvement), il s'est produit 20 évènements pluvieux de 1mm de moyenne. Le cumul des précipitations est de 40.4 mm.

III.2.2.2. Campagne de prélèvement 2002

Lors de la seconde campagne le régime de vent était sensiblement le même que lors de la première campagne avec un vent dominant de secteur WNW (280° N- 300°N fréquence 14,8 %) et un vent d'E (80°N – 100°N fréquence 6,6%). On notera la présence d'un vent de SE (120°N – 160°N, fréquence 3.6%) mais peu représentatif de la période de prélèvement (Cf. figure n°IV-5)

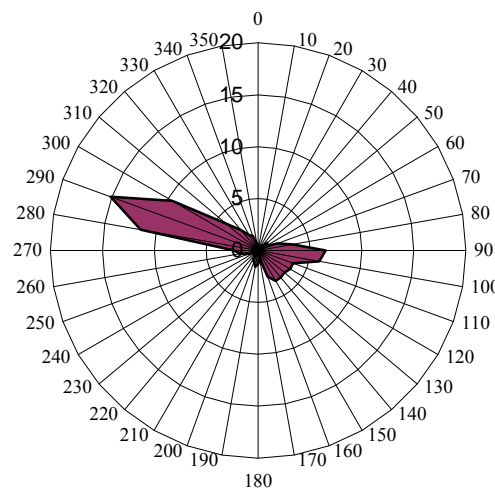


Figure n°IV-5 : Rose des vents lors de la seconde campagne de prélèvement (12/02/02 au 02/07/02)

La vitesse moyenne des vents est de 5.2 ms^{-1} avec des vitesses maximales dans les deux directions dominantes de vents (110°N $7,8 \text{ ms}^{-1}$ et 300°N $6,4 \text{ ms}^{-1}$) (Cf. figure n°IV-6). Les vents de secteur E sont plus puissants lors de la seconde campagne que pour la première. De plus, un vent de secteur N (0°N-20°N) apparaît peu fréquent mais ayant une vitesse moyenne non négligeable de 4 ms^{-1} .

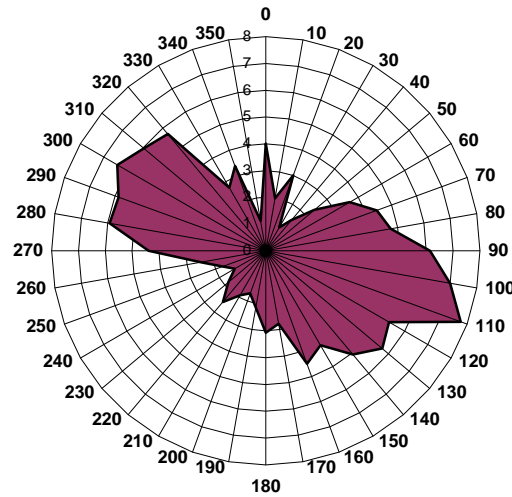


Figure n°IV-6 : Rose des vitesses moyennes des vents lors de la seconde campagne de prélèvement (13/02/02 – 02/07/02)

Les précipitations

Lors de cette campagne (141 jours de prélèvement), il s'est produit 32 évènements pluvieux de moyenne 1mm. Le cumul des précipitations est de 67 mm

III.2.2.3. Traitement des données

Ce traitement permet d'obtenir à partir de données météorologiques tri-horaires brutes une direction et une vitesse moyenne pour la journée au lieu des 8 directions et vitesses quotidiennes initiales. Pour cela, le calcul de la vitesse résultante V_r et de la direction résultante φ_r a été effectué selon la formule suivante (eq. IV-11):

$$V_R = \left[\left(\frac{\sum_{i=1}^N (-V_i \sin \varphi_i)}{N} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^N (-V_i \cos \varphi_i)}{N} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\varphi_R = \arctg \frac{\sum_{i=1}^N (-V_i \cos \varphi_i)}{\sum_{i=1}^N (-V_i \sin \varphi_i)} \quad (\text{eq. IV-11})$$

Ainsi, à chaque contribution de source quotidienne pourra être associée une direction de vent.

Note : Un programme Matlab a permis de calculer les résultantes des vitesses et des directions. Ce programme m'a été fourni par le Dr. Paatero de l'université d'Helsinki, Finland.

III.3. Résultats

III.3.1. Procédures de traitement Unmix

L'utilisation du modèle statistique Unmix nécessite une démarche qu'il faut respecter à chaque nouveau run afin que les résultats puissent être comparables et cohérents. Cette démarche consiste à n'utiliser que quelques variables possédant le moins de valeurs manquantes. Le calcul Unmix proposera alors un modèle simplifié de quelques sources facilement reconnaissables. Ensuite le logiciel de calcul permet de sélectionner parmi les variables restantes celles qui permettent de mieux décrire le système sans ajouter de sources nouvelles puis de sélectionner parmi les variables restantes celles qui peuvent modifier le nombre de sources par rapport au résultat initial. Il s'agit donc d'une démarche progressive qui permet de tester la pertinence du choix des espèces chimiques à utiliser pour la description du milieu ambiant.

Ainsi, dans les résultats présentés ci-après, le vanadium, le cadmium, le potassium ne sont pas utilisés. Leur sélection dans le calcul des modèles n'apporte pas d'informations supplémentaires à l'interprétation des sources proposées ou bien le calcul est rendu impossible car la région potentielle ne peut être définie. Le plomb quant à lui apporte des informations intéressantes quand il est utilisé avec le jeu de données dans son ensemble (campagnes 1 et 2 réunies) mais il rend la détermination de la région potentielle impossible avec les données des campagnes utilisées de façon indépendante.

Les résultats d'UNMIX peuvent proposer plusieurs modèles avec un nombre de sources différents ou aucune solution. Pour sélectionner les modèles les plus pertinents, deux critères sont à notre disposition : le coefficient de corrélation au carré R^2 qui doit être supérieur à 0.80 et le rapport signal sur bruit qui doit être supérieur à 2. De plus, l'examen des erreurs ($C/2*\sigma$) permet de connaître la représentativité d'une source et ainsi de considérer le modèle comme valide d'un point de vue purement statistique (les résultats des erreurs sont présentés en annexe F pour chaque modèle sélectionné).

Nous disposons ainsi de critères à respecter mais notre connaissance à priori du milieu est très importante et permet souvent de faire le choix du meilleur modèle et du nombre optimal de sources .

III.3.2. Analyse globale

Les profils des sources

L'ensemble du jeu de données, sans distinction de site d'échantillonnage ou de période de prélèvement, a été utilisé dans la modélisation afin d'obtenir une meilleure statistique due à un jeu d'observations plus important. La modélisation UNMIX propose un modèle à quatre sources. Les paramètres de validation du modèle respectent les critères recommandés par Henry (Henry, 2001)(Cf. tableau n° IV-1) :

Tableau n° IV-1 : Critère de validation du modèle à 4 sources de l'analyse globale réalisées avec UNMIX.

	Modèle à 4 sources	Recommandations
Nombre de variables	12	-
Nombre de cas	430	-
R ²	0.85	>0.80
Signal/bruit	4.44	>2

Les coefficients de corrélation au carré calculés entre les valeurs mesurées et les concentrations estimées par UNMIX permettent d'apprécier la bonne qualité de représentation de l'analyse et montrent une bonne relation entre les concentrations élémentaires estimées et mesurées. Seuls le zinc et le plomb possèdent des coefficients relativement faibles (Cf. tableau n° IV-2).

Tableau n°IV-2: Coefficients de corrélation au carré entre les concentrations mesurées et celles estimées par UNMIX modèle à 4 sources de l'analyse globale

Pb	Zn	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	Al	Totale
0.66	0.63	0.91	0.87	0.85	0.80	0.77	0.80	0.77	0.96	0.92	0.90

Ce modèle à quatre sources (Cf. tableau n°IV-3) est composé des deux sources naturelles et de deux sources dites anthropiques caractérisées toutes les deux par la présence

de plomb et de zinc liée pour l'une au fer et au manganèse et pour l'autre au baryum, au cuivre et au calcium.

Tableau n° IV-3 : Composition élémentaire des profils des sources (exprimée en %) du modèle à 4 sources de l'analyse globale

C1C2 4 sources	Source 1	Source 2	Source 3	Source 4
Pb	0,0002	0,0018	<u>0,0049</u>	<u>0,0033</u>
Zn	0,0148	0,0051	<u>0,0414</u>	<u>0,0363</u>
Ti	0,0006	<u>0,0048</u>	0,0009	0,0002
Ba	0,0010	0,0023	<u>0,0056</u>	
Cu	0,0019	0,0025	<u>0,0146</u>	0,0045
Mn	0,0001	0,0014	0,0034	<u>0,0263</u>
Fe	0,0566	0,0710	<u>0,2431</u>	<u>0,5867</u>
Mg	0,0343	0,0411		<u>0,1245</u>
Ca	0,2307	<u>0,5474</u>	<u>0,5381</u>	
Na	<u>0,6313</u>	0,1191	0,1056	0,0370
Al	0,0082	<u>0,1518</u>	0,0092	0,1142
totale	<u>1791,4</u>	920,9	815,8	348,8
	mer	sol	anthropique	mixte

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces deux profils anthropiques :

- ces deux profils peuvent être générés par le même émetteur mais le type de particules véhiculant ces composés diffère ;
- les éléments sont émis par la même source mais ils ont subi des parcours différents soit un cheminement direct entre l'émission et la collecte, soit une recombinaison ou un mélange avec d'autres particules présentes dans l'atmosphère ;
- ces deux profils proviennent d'émetteurs différents.

Le profil **Ba-Cu-Zn-Pb-Ca** a déjà été rencontré dans l'analyse factorielle mais sans le plomb. Ce facteur a alors été attribué à l'UIOM. La présence du plomb, du zinc et du calcium renforce sa signature UIOM. En effet, le plomb et le zinc sont les éléments les plus souvent utilisés pour tracer les incinérateurs d'ordures ménagères (Polissar et al., 2001) et la présence de calcium est due au procédé d'épuration des gaz utilisé. De plus la contribution moyenne de cette source est maximale dans la direction 190°N (11.3%) sur les sites 1, 3 et 5 placés au nord de l'UIOM (Cf. figure n° IV-7).

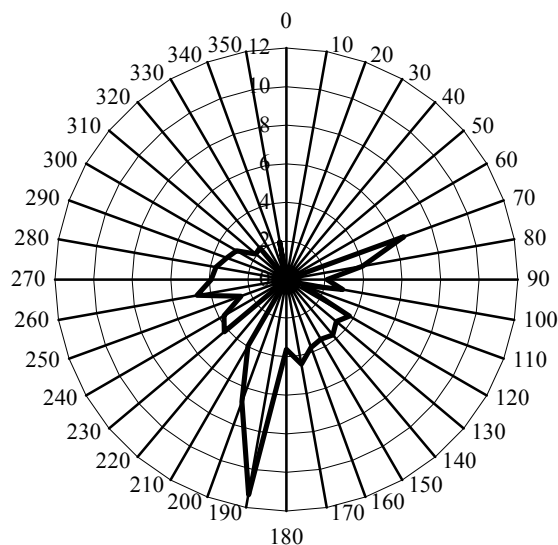


Figure n° IV- 7 : Rose de contribution de la source Ba-Cu-Zn-Pb-Ca-Fe, aux sites 1, 3, 5 situés au nord de l'UIOM. Modèle à 4 sources de l'analyse globale UMNIX.

Le second profil anthropique caractérisé par ***Fe-Mn***, déjà présent dans l'analyse factorielle a alors été attribué à des particules de re-suspension de poussières de sol. Cependant cette association est rencontrée dans les signatures de sources industrielles de traitement des métaux ou de sidérurgie, la présence de l'arsenal de Toulon à proximité des sites de prélèvement pourrait également générer ce type de particules. La présence de magnésium de manière prépondérante dans ce profil de source est une indication supplémentaire sur l'origine industrielle de cette source. En effet, au cours de nombreux processus de combustion industrielle, le magnésium se substitue au fer afin de créer des magnésiofélite, magnétites substituées.

La présence d'aluminium et des autres métaux lourds tels que le plomb, le zinc et le cuivre ainsi que les conclusions du chapitre précédent incitent à penser que ce facteur pourrait être un mélange de particules à la fois d'origine naturelle et anthropique provenant de la re-suspension de particules terrigènes contaminées par un mélange de sources anthropiques proches comme le trafic automobile, l'arsenal et l'UIOM à cause de la présence du zinc et du plomb. La rose des contributions moyennes de cette source réalisée en regroupant les données des sites 1, 3, 5, situés tous les trois au nord de l'UIOM montre une contribution homogène dans toutes les directions prises par le vent lors de la période de prélèvement avec un maximum de 7.5% par secteur 90°N (Cf. figure n° IV-8). Cette caractéristique est révélatrice

d'une source plutôt diffuse que réellement canalisée. De plus si l'arsenal était en cause les secteurs majoritaires seraient les secteurs sud ou sud-est. Ainsi, tous ces paramètres nous incitent à penser que ce profil de source peut être attribué à un mélange de particules terrigènes contaminées par des sources industrielles et/ou urbaines.

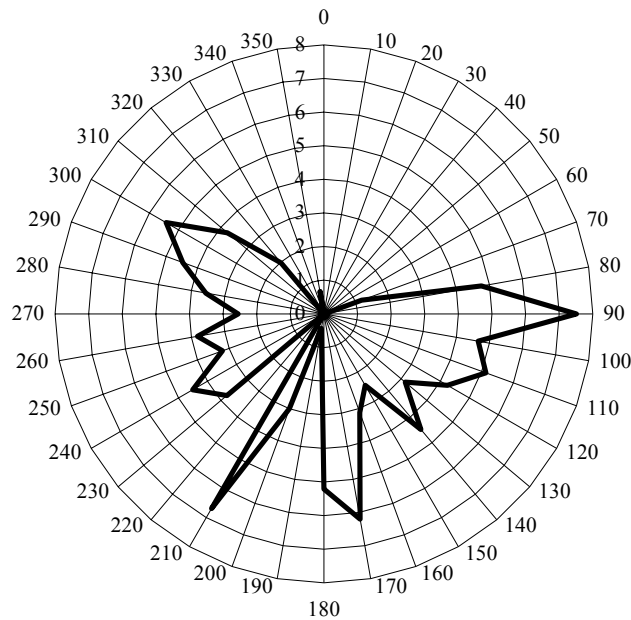


Figure n° IV- 8 : Rose de contribution de la source Fe – Mn aux sites 1, 3, 5 situés au nord de l'UIOM. Modèle à 4 sources de l'analyse globale UNMIX.

Les contributions des sources

En terme de contribution de chaque source à la qualité de l'air ambiant, le modèle montre une influence majeure des aérosols marins qui représentent 48% des contributions totales des différentes sources. La remise en suspension de particules essentiellement terrigène est estimée à 24%, l'influence de l'UIOM à 19% et la source mixte à 9%. Cette source mixte contient une composante UIOM qu'il est difficile d'évaluer.

III.3.3. D'une campagne à l'autre

III.3.3.1. Campagne 2001

Les profils des sources

Deux modèles à quatre sources sont présentés ici afin de mieux comprendre et caractériser les sources en présence. Les paramètres d'entrée et les critères de validation sont présentés dans le tableau n° IV-4 ci-dessous :

Tableau n° IV-4 : Critère de validation des modèles (C1B et C1C) issus de l'analyse des données de la campagne 1 (C1) réalisée avec UNMIX.* dans ce « run » le manganèse n'a pas été utilisé.

	C1B	C1C
Variables	10*	11
Observations	227	224
R ²	0.94	0.91
Signal/Bruit	3.07	2.92

Les coefficients de corrélation au carré montrent une bonne qualité représentative de ces modèles (Cf. tableau n° IV-5).

	Zn	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	Al	Totale
C1B	0.98	0.90	0.90	0.93	-	0.85	0.77	0.80	0.98	0.93	0.92
C1C	0.93	0.90	0.88	0.91	0.71	0.83	0.77	0.81	0.98	0.90	0.90

Tableau n° IV-5 : Coefficients de corrélation au carré entre les concentrations mesurées et celles estimées par UNMIX des modèles C1B et C résultats de l'analyse des données de la campagne 1.

Le modèle C1B est composé de quatre sources (Cf. tableau n° IV-6) :

- **Source 1 : Na ;**
- **Source 2 : Ti – Al – Mg ;**
- **Source 3 : Ba – Fe – Cu ;**
- **Source 4 : Zn – Ca ;**

Tableau n° IV-6 : Composition élémentaire (exprimée en %) des profils des sources du modèle C1B

C1B	Source 1	Source 2	Source 3	Source 4
Zn	0,0044	0,0056	0,0195	<u>0,0623</u>
Ti	0,0010	<u>0,0060</u>		0,0007
Ba	0,0006	0,0024	<u>0,0065</u>	0,0011
Cu	0,0008	0,0026	<u>0,0163</u>	0,0030
Fe	0,0550	0,1085	<u>0,3549</u>	0,0444
Mg	<u>0,0348</u>	<u>0,0794</u>		0,0160
Ca	0,1778	<u>0,4375</u>	0,4473	<u>0,5664</u>
Na	<u>0,6966</u>	0,0785	0,1446	0,2399
Al	0,0100	<u>0,1954</u>		0,0296
totale	<u>1788,9</u>	848,2	767,6	810,3
	mer	sol	anthropique	anthropique

Les deux sources naturelles que sont les aérosols marins et les poussières de sol sont toujours présentes et représentées par les mêmes éléments principaux que sont le titane, l'aluminium et le magnésium pour le sol et le sodium pour les embruns marins. La source industrielle est décomposée en deux facteurs le premier comprenant le zinc et le calcium et le second le baryum, le cuivre et le fer. Dans le paragraphe précédent, ces éléments étaient liés à la même source qui est l'UIOM. Le fait que dans la campagne de 2001, ces éléments se différencient en deux facteurs peut signifier que :

- ces éléments sont émis par des sources différentes ;
- ces éléments ne sont pas véhiculés par les mêmes particules ;

Les résultats des modèles à trois sources (Cf. résultats annexe G) réalisés sur les données de la campagne 2001 montrent que la source anthropique englobe le zinc, le calcium, le baryum, le fer et le cuivre. Ceci incite à penser que ces éléments sont bien émis par la même source : UIOM mais que leurs caractéristiques physico-chimiques intrinsèques favorisent certaines associations d'éléments comme celle du calcium et du zinc.

L'étude des paramètres météorologiques pour les données des sites 1, 3 et 5 montre que la contribution de la source dont le profil est Zn – Ca est maximale lorsque le secteur de vent est situé à 190°N (12.9%). Il est plus délicat de dégager une direction privilégiée pour la contribution de la source ayant le profil : Ba – Cu – Fe, cependant on note toutefois des contributions estimées à 7.1% et 7.4% de la contribution totale de cette source pour les directions 190°N et 230°N respectivement. Ceci renforce l'idée d'une origine commune UIOM (Cf. figure n° IV-9).

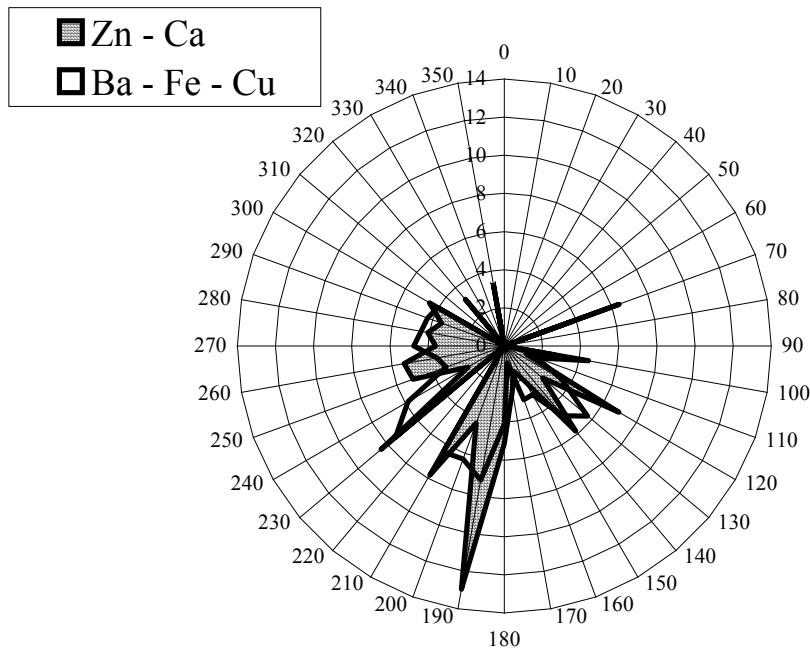


Figure n° IV- 9 : Rose des contributions des sources Zn – Ca et Ba – Cu – Fe réalisée aux sites 1, 3, 5 situés au nord de l’UIOM.

Le second modèle à quatre sources est identique au précédent avec cependant la prise en compte du manganèse (Cf. tableau n° IV-7). Celui-ci se trouve fortement lié au facteur représentant la source terrigène ce qui confirme l’hypothèse avancée dans le paragraphe précédent à propos de la source mixte composée de ré-envol de poussières de sol contaminées par les sources anthropiques de proximité.

Tableau n° IV - 7 : Composition élémentaire (exprimée en %) des profils des sources du modèle C1C.

	Source 1	Source 2	Source 3	Source 4
Zn	0,0084	-	0,0216	<u>0,0579</u>
Ti	0,0009	<u>0,0084</u>	-	0,0013
Ba	0,0007	0,0035	<u>0,0071</u>	0,0017
Cu	0,0011	0,0033	<u>0,0173</u>	0,0045
Mn	0,0006	<u>0,0094</u>	0,0042	-
Fe	0,0566	0,1594	<u>0,3840</u>	0,0712
Mg	0,0322	<u>0,1120</u>	-	0,0123
Ca	0,2095	0,4268	0,4512	<u>0,6046</u>
Na	<u>0,6610</u>	-	0,0914	0,1677
Al	0,0110	<u>0,2786</u>	-	0,0464
totale	<u>2239,6</u>	513,3	616,5	875,7
	mer	sol	anthropique	anthropique

Les contributions des sources

Pour estimer les contributions des différentes sources en présence, le modèle C1B a été choisi car il obtient les meilleurs paramètres de validation. Cependant, les résultats sont sensiblement identiques entre les modèles à quatre et trois sources (en considérant Zn –Ca + Ba – Fe – Cu). Il en ressort que la source principale est la mer avec 42.4% ensuite il s'agit de l'UIOM, tout facteur confondu, avec 37.4% (Zn-Ca : 19.2% et Ba – Fe – Cu : 18.2%) et enfin le ré-envol de poussières terrigènes avec 20.1%.

III.3.3.2. Campagne 2002

Les profils des sources

UNMIX propose un modèle à quatre sources qui respecte les paramètres de validation obligatoires (Cf. tableau n°IV-8) :

Tableau n° IV-8 : Critère de validation du modèle résultat de l'analyse des données de la campagne 2 réalisée avec UNMIX

	C2A
Nombre de variables	11
Nombre d'observations	215
R ²	0.91
Signal/Bruit	2.79

Les coefficients de corrélation au carré montrent une bonne qualité de l'analyse statistique (Cf. tableau n° IV-9) :

Tableau n° IV-9 : Coefficients de corrélation au carré entre les concentrations mesurées et celles estimées par UNMIX modèle C2A.

	Zn	Ti	Ba	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	Al	Totale
C2	0.83	0.92	0.90	0.93	0.81	0.86	0.97	0.81	0.98	0.93	0.92

Les profils des sources sont illustrés par le tableau n° IV-10, on retrouve les mêmes sources que lors de la modélisation globale avec deux sources naturelles : les aérosols marins (Na – Mg) et le ré-envol de particules terrigènes (Ti – Al – Ca – Mg), une source industrielle composée de Ba – Cu – Ca – Fe – Zn identifiée comme l’UIOM et une source mixte (Zn – Mn – Fe) mélange de poussières de sol contaminées par les sources anthropiques voisines.

Tableau n° IV – 10 : Composition élémentaire des profils des sources du modèle C2A.

	Source 1	Source 2	Source 3	Source 4
Zn	0,0042		<u>0,0267</u>	<u>0,1035</u>
Ti	0,0001	<u>0,0049</u>	0,0009	0,0013
Ba	0,0004	0,0010	<u>0,0052</u>	0,0022
Cu	0,0013		<u>0,0160</u>	0,0055
Mn	0,0009	0,0017	0,0066	<u>0,0171</u>
Fe	0,0281	0,0325	<u>0,2665</u>	<u>0,5684</u>
Mg	<u>0,0664</u>	<u>0,0516</u>	0,0208	0,0255
Ca	0,2205	<u>0,6145</u>	<u>0,5253</u>	
Na	<u>0,6347</u>	0,0750	0,0806	0,2619
Al	0,0173	<u>0,1790</u>	0,0171	0,0480
totale	<u>1192,9</u>	754,6	977,6	528,9
	mer	sol	anthropique	anthropique

Les contributions des sources

Les aérosols marins contribuent à 34.5% à la qualité de l’air ambiant, l’UIOM directe à 28.3%, la remise en suspension de sol à 21.8% et la remise en suspension de poussières contaminées à 15.3%.

III.4. Discussion

L’utilisation de la modélisation statistique comme outil pour répondre à ce type de problème environnemental apparaît comme pertinente et efficace. L’utilisation du modèle UNMIX a permis de mettre en évidence la présence de quatre sources influençant la qualité de l’air ambiant dans la zone d’étude et d’évaluer leur contribution.

La première source est la mer Méditerranée qui produit les aérosols marins, gouttelettes d’eau de mer arrachées et transportées par le vent, elle l’est aussi en terme de contribution avec 48% de la contribution globale sur les deux campagnes. La contribution des embruns marins est plus importante lors de la campagne de 2001 dite « d’été » (42,4%) que durant la campagne de 2002 dite « d’hiver » (34,5%). Cette influence marine est due à un phénomène

local de brise de mer et de brise de terre provoquant des entrées marines plus importantes en été qu'en hiver.

La deuxième source d'émission est le ré-envol de sol caractérisé par la présence d'aluminium, de titane, de calcium et de magnésium. Elle représente entre 20% (Campagne 1) et 21.8% (Campagne 2) de la contribution globale et montre une constance en terme de quantité et de qualité entre les deux campagnes de prélèvement.

L'UIOM de Toulon est caractérisée par la présence permanente de baryum, de cuivre, de fer, de zinc et de calcium. Le plomb est également lié à cette source d'émission mais le modèle a du mal à le catégoriser de manière systématique. Cette source a une variation saisonnière en terme de contribution puisqu'elle représente 37.4% des contributions totales sur la zone d'étude en 2001 et 28.3% en 2002. Cette variation peut s'expliquer par la variation de tonnage de déchets traités par l'usine entre l'hiver et l'été. Malheureusement, il nous a été impossible de connaître les chiffres du tonnage d'ordures incinérées pendant la campagne 2001 et celle de 2002 afin de corroborer nos allégations. Cependant, la période estivale provoque une affluence touristique importante sur cette côte. Une augmentation de population provoque une augmentation de quantité de déchets produits et donc traités puisque aucun stockage de plus de quelques jours n'est autorisé.

Il existe également une variation en terme de profil de cette source. Au cours de la première campagne de 2001 le profil de la source UIOM se scinde en deux, le premier profil déjà rencontré à plusieurs reprises Ba – Cu – Fe – (Zn – Ca) et le second Zn – Ca alors que cette distinction n'a pas lieu lors de la campagne de 2002. Cette variation dans les profils de sources entre les deux campagnes peut s'expliquer par :

- la différence dans le mode de consommation des populations entre l'été et l'hiver qui influe alors sur la qualité et la quantité des matériaux incinérés et donc sur les rejets (Cf. chapitre I) ;
- des différences de conditions physico-chimiques régnant dans la cheminée et à l'interface entre les gaz d'éjection et l'atmosphère qui pourrait influencer la production d'un certain type de particules ;
- les conditions météorologiques différentes en termes de pluviométrie et de dominance des vents locaux liés à la micro-météorologie.

La dernière source qui est la re-suspension de poussières contaminées est repérable lors de la mise en commun des données des deux campagnes et lors de la seconde campagne de 2002 par contre les résultats de la modélisation UNMIX ne la repèrent pas lors de la première

campagne. Ceci est peut-être dû au fait qu'elle soit masquée par les autres sources. En effet elle ne contribue qu'à 9% de la contribution totale en prenant en compte les deux campagnes et à 15.3% à la qualité de l'air ambiant lors de la seconde campagne ce qui représente une source mineure pouvant être non détectée. De plus, cette source est composée d'un mélange de poussières terrigènes et de particules anthropiques émises par les sources polluantes environnantes et notamment par l'UIOM (présence de Zn et de Pb) ce qui peut lui conférer la caractéristique de se confondre avec la source terrigène et/ou avec la source UIOM selon les runs.

Ainsi, la modélisation UNMIX a permis le recensement de deux sources naturelles, d'une source anthropique pure, l'UIOM et d'une source mixte (poussières de sol contaminées) influençant la qualité de l'air ambiant à Toulon.

La variabilité de la source UIOM a également pu être mise en évidence en terme de composition et de contribution. Il est possible de la repérer dans l'air ambiant grâce à la présence de zinc, de calcium, mais aussi de baryum, de cuivre, de fer et de façon plus anecdotique par la présence de plomb. Cette détermination des sources en présence par la modélisation UNMIX a été possible grâce à une connaissance préalable du système et du type d'aérosol pouvant être rencontré ainsi que des sources potentielles en présence. Une connaissance à priori du système est donc nécessaire ainsi que l'utilisation de données complémentaires telles que les paramètres météorologiques permettant de localiser géographiquement les sources ou les résultats d'une analyse statistique type analyse factorielle pour connaître les corrélations entre les éléments.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce chapitre est la détermination du nombre de sources d'émissions atmosphériques qui influence la zone d'étude, de leur composition et de leur contribution dans chaque échantillon, à partir d'un mélange de particules atmosphériques prélevées dans l'air ambiant. Pour répondre à cette problématique le principe du modèle « récepteur » apparaît comme pertinent puisqu'il se base sur une théorie simple que le mélange ambiant est la somme des contributions de chaque source, reste alors à définir le nombre et le profil de chaque source. Pour cela, il existe différents modèles, deux d'entre eux ont été utilisés CMB et UNMIX.

Le modèle CMB utilise les profils de sources pré-établis et les concentrations environnementales afin de les faire converger vers un modèle « idéal ». Il permet alors une estimation pointue des contributions. Cependant, son utilisation nécessite un inventaire exhaustif et précis des sources et de leurs caractéristiques chimiques. Les données dont nous disposons sur le terrain, doublées de celles de la littérature, n'ont pas permis d'obtenir une convergence du modèle, l'échantillonnage n'étant pas adapté et les données de la littérature peu nombreuses et souvent trop anciennes. De plus, il est difficile d'estimer les sources diffuses et nous devons faire face au vieillissement des aérosols (ce que l'on prélève dans l'air ambiant n'est pas forcément ce qui est émis, de nombreuses transformations peuvent affecter la particule et les éléments qu'elle véhicule pendant le transport).

L'utilisation d'UNMIX ne demande pas autant de pré-requis, seul un jeu de données suffisamment conséquent est nécessaire. Ainsi, il a pu être mis en évidence quatre sources dont deux naturelles, une anthropique et un mixte :

- les aérosols marins ;
- la re-suspension de poussières de sol ;
- l'UIOM de Toulon caractérisée par deux profils : Zn – Ca et Ba- Fe – Cu – Zn – Pb ;
- un mélange de particules terrigènes et industrielles caractérisé par la présence de Mg, Mn, Fe et secondairement par Zn et Pb.

En conclusion, il a été possible, à partir d'échantillons prélevés dans l'air ambiant, de repérer et de d'évaluer la contribution de l'UIOM Toulon. Bien que cette usine soit conforme aux normes françaises en ce qui concerne l'émission de métaux lourds et qu'elle soit munie des dernières techniques de dépoussiérage et d'épuration des gaz, elle représente entre 28.3% et 37.4% de la contribution globale des sources selon la saison. L'utilisation d'UNMIX a également permis de montrer une variabilité saisonnière dans le profil et la contribution de la source UIOM. Ceci étant certainement dû à un changement en quantité et en qualité des ordures ménagères incinérées lors de ces deux périodes de l'année.

Malgré la variabilité du profil de cette source, le zinc, le cuivre et le plomb apparaissent comme les meilleurs traceurs de cette source.

- Borbely-Kiss, I., Koltay, E. et Szabo, G., 1993. Apportionment of atmospheric aerosols collected over Hungary to sources by target transformation factor-analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B75: 287-291.
- Chang, S.N., Hopke, P.K., Gordon, G.E. et Rheingrover, S.W., 1988. Target transformation factor analysis of airborne particulate samples selected by wind-trajectory analysis. *Aerosol Science and Technology*, 8: 63/80.
- Chueinta, W., Hopke, P.K. et Pateero, P., 2000. Investigation of sources of atmospheric aerosol in urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34: 3319-3329.
- Engelbrecht, J.P., Swanepoel, L., Chow, J.C., Watson, J.G. et Egami, R.T., 2002. The comparison of source contributions from residential coal and low-smoke fuels, using CMB modeling, in South Africa. *Environmental Science & Policy*, 5: 157-167.
- Gordon, G.E., 1988. Receptor models. *Environment Science and Technology*, 22: 1132-1142.
- Henry, R.C., 1997. History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37: 37-42.
- Henry, R.C., 2001. Unmix version 2.4 Manual, West Hills.
- Henry, R.C., Kim, B.M., 1990. Extension of self modeling curve resolution to mixture of more than three components. Part 1. Finding the basic feasible region. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 8: 205-216.
- Henry, R.C., Park, E.S. et Spiegelman, C.H., 1999. Comparing a new algorithm with the classic methods for estimating the number of factors. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 48: 91-97.
- Hopke, P.K., 1989. Target transformation factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 6: 7-19.
- Hopke, P.K., 1991. An Introduction to receptor modeling. *Receptor modeling for air quality management*. Elsevier, Amsterdam.
- Hougland, E.S., 1983. Chemical element balance by linear programming, 73rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. GA., Atlanta.
- Juntto, S. et Paatero, P., 1994. Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization. *Environmetrics*, 5: 127-144.
- Kim, B.M., Henry, R.C., 1999. Extension of self-modeling curve resolution to mixture of more than three components. Part 2. Finding the complete solution. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 49: 67-77.
- Kim, B.M., Henry, R.C., 2000. Extension of self-modeling curve resolution to mixtures of more than three components. Part 3. Atmospheric aerosol data simulation studies. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 52: 145-154.
- Lawton, C.L. et Sylvestre, E.A., 1971. Self modeling curve resolution. *Technometrics*, 13: 617-630.
- Miller, M.S., Friedlander, S.K. et Hidy, G.M., 1972. A chemical element balance for Pasadena aerosol. *J. Colloid Interface Sci.*, 39: 165-176.
- Moro, G., Lasagni, M., Rigamonti, N., Cosentino, U., Pitea, D., 1997. Critical review of the receptor model based on target transformation factor analysis. *Chemosphère*, 35(8): 1847-1865.
- Paatero, P. et Tapper, U., 1994. Positive Matrix Factorization : A nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5: 11-126.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K. et Poirot, R.L., 2001. Atmospheric aerosol over Vermont : chemical composition and sources. *Environmental Science and Technology*, 35: 4604-4621.

- Ramadan, Z., Song, X.H. et Hopke, P.K., 2000. Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization. *Journal of Air & Waste Management Association*, 50: 1308-1320.
- Tukey, J.W., 1977. *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley, MA.
- Watson, J.G., 1984. Overview of receptor model principles. *JAPCA*, 34: 619-623.
- Watson, J.G., 2001. *CMB8 User's Manual*. EPA-454/R-01-XXX, EPA, Environmental Protection Agency.
- Watson, J.G. et Chow, J.C., 2002. Particulate pattern recognition. In: B.a.M. Murphy, R., Eds (Editor), *An introduction to environmental forensics*. CA. Academic Press., San Diego, pp. 429-460.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Fujita, E.M. et Lowenthal, D.H., Lawson, D.R., 1994. Chemical Mass Balance Source apportionment of PM₁₀ during the Southern California Study. *Aerosol Science and Technology*, 21: 1-36.
- Xie, Y.L., Hopke, P.K., Paatero, P., Barrie, L.A. et Li, S.M., 1999. Identification of source nature and seasonal variations of arctic aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56(2): 249-260.

CHAPITRE V : AUTRES METHODES DE CARACTERISATION DES SOURCES





CHAPITRE V : AUTRES METHODES DE CARACTERISATION DES SOURCES

Les objectifs des chapitres précédents étaient de comprendre le milieu ambiant grâce à la caractérisation physico-chimique de l'aérosol toulonnais et à l'identification et l'estimation des contributions des sources de pollution influençant la zone d'étude. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'utiliser des méthodes telles que la spéciation à l'aide des méthodes chimiques (extractions séquentielles) et physique (spectrométrie d'absorption de rayons X (XAS)) ainsi que la géochimie isotopique du plomb pour améliorer la caractérisation physico-chimique des sources et dans un but de traçage de la source UIOM dans l'air ambiant.

Les techniques de spéciation ont souvent été utilisées sur d'autres supports tels que les sols ou les cendres d'UIOM mais rarement sur des filtres de collecte de particules atmosphériques. La géochimie isotopique du plomb est utilisée pour repérer et tracer les sources de pollution à l'échelle globale ou régionale mais au niveau local peut-on déterminer un signal, repérer un pôle de pollution et estimer sa zone d'influence ? Il s'agit donc d'évaluer en quelque sorte la faisabilité et les pré-requis nécessaires à ce type d'études.

Dans un premier temps, les différentes techniques de spéciation et de traçage vont être décrites ainsi que les protocoles opératoires adoptés pour notre étude. Ensuite les résultats de chaque technique vont être présentés et discutés. En conclusion, un récapitulatif des informations apportées par ces méthodes ainsi qu'une synthèse de leurs avantages et inconvénients seront présentés.

I. Description des méthodes et des procédures expérimentales

I.1. Spéciation

Le terme de spéciation peut être utilisé pour désigner : la distribution réelle d'un élément entre plusieurs phases dans une matrice donnée, les processus mis en jeu pour l'observation de la distribution des espèces et les méthodes analytiques employées (Bernhard et al., 1986). Il existe deux approches analytiques parallèles et complémentaires : l'une est basée sur des méthodes chimiques, l'autre sur des méthodes physiques.

La spéciation chimique repose sur l'étude du comportement des métaux lourds lors d'une lixiviation simple ou multiple de l'échantillon. Elle consiste donc en extractions chimiques séquentielles (ou parallèles) souvent utilisées en minéralogie pour déterminer les formes chimiques des constituants dans les sols, les sédiments etc. Elles ne fournissent pas une évaluation directe de la spéciation des métaux mais plutôt une estimation de la quantité de métal associée à différentes phases ou fractions et donc le degré de mobilité des métaux étudiés.

La spéciation physique consiste en l'utilisation de techniques de microscopie, spectroscopie et spectrométrie, de diffraction. Les principales techniques sont présentées dans le tableau n°V-1 suivant :

Tableau n°V-1 : Descriptif des moyens d'analyses pour l'approche physique de la spéciation des ML

Technique d'analyse	Informations obtenues	Limites de détection
Chromatographie ionique (CI) ou électrophorèse	Analyses élémentaires sous forme ionique	qq% %
Diffraction RX (DRX) et RX rasants	Analyse globale	1%
Analyse par fluorescence (ou micro) X (AFX)	Identification des phases minérales	qq% mg/kg
Spectrométrie de masse ions secondaires (SMIS)	Détermination de l'environnement atomique d'un élément	1-10 mg/kg
Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)		1-10 mg/kg
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Morphologie	
Microsonde électronique (ME)		
MEB/microanalyse X (MEB-EDS)	Localisation et cartographie des ML	500 mg/kg
Microsonde/microanalyse X (ME/WDS)	Analyse semi-quantitative	200mg/kg
Spectrométrie des électrons Auger (SEA)	Liaisons et environnement chimiques des ML	1%
Spectroscopie des photoélectrons X (SPE)	Caractérisation de l'environnement de surface	1%

Pour notre étude, nous avons retenu, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectrométrie d'émission atomique par couplage plasma induit (ICP-AES) et la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS). D'autres méthodes ont été testées mais les limites de détection étant trop importantes par rapport aux types d'échantillons dont nous disposons, les résultats obtenus n'ont pu être exploités notamment pour la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse par MEB-EDS.

I.1.1. Choix des échantillons

Dans un but de repérer la trace des émissions de l'UIOM de Toulon à partir d'échantillons environnementaux prélevés dans l'air ambiant, divers types d'échantillons ont subi ces extractions sélectives :

- les cendres prélevées sous filtre à manche sur les trois lignes de four (L1, L2, FAM2 et L3) de l'incinérateur d'ordures ménagères de Toulon : trois répliques de chaque échantillon de cendres ont été analysés pour chaque ligne de four ; L1, L1', L1'', L2, L2', L2'', L3, L3', L3'' et FAM2, FAM2', FAM2'' ;
- trois séries de filtres en cellulose Whatman de l'impacteur en cascade HVS (séries 19, 20 et 21) ;
- trois échantillons de particules atmosphériques prélevées sans coupures granulométriques (TSP) : GI0507, GI0253 et GI0254.

Les renseignements détaillés sur ces échantillons sont résumés dans le tableau n°V-2 ci-dessous. Les choix de ces échantillons ont été faits en fonction du type de support de collecte plus adapté à une méthode analytique qu'à une autre, de la quantité de matière disponible, des renseignements désirés, des conditions et des dates de prélèvement, etc.

Tableau n°V-2 : Description des différents échantillons utilisés et des techniques analytiques qui leur sont appliquées. * Extractions séquentielles

Type d'échantillon	Lieu de prélèvement	Nom	Date de prélèvement	Méthode expérimentale	Conditions de prélèvement	Buts
Cendres sous filtre à manche tamisées à 50µm	UIOM de Toulon	L1 ligne n°1 L2 ligne n°2 L3 ligne n°3 FAM2 ligne n°2	2002 2002 2002 mars 2001	ES* XAS	Chaque échantillon correspond à une ligne de four	Caractéristiques physico-chimiques de la source
Impacteur en cascade HVS	Site 2 : Stade Bon Rencontre	IM19 IM20 <u>IM21</u>	14-17/06/02 18-20/06/02 <u>21-24/06/02</u>	ES	quantité de matière suffisante	Caractéristiques physico-chimiques granulométrie
TSP	Sites 2 et 5 : Stade Bon Rencontre Ecole de la Tauriac	<u>GI0507</u> GI0253 GI0254	<u>21-24/06/02</u> 21-24/06/02 24-27/06/02	XAS	quantité de matière suffisante	Spéciation physique

Une classification granulométrique des cendres sous filtre à manche aurait été souhaitable afin de comparer les résultats entre données à l'émission et particules atmosphériques. Plusieurs méthodes de séparation granulométrique ont été testées mais le

caractère électrostatique des cendres, le colmatage des mailles des tamis de la colonne vibrante pour le tamisage à sec et celui provoqué par la formation d'une sorte de ciment lors du tamisage humide n'ont pas permis de réaliser cette séparation granulométrique, seule la fraction inférieure à 50 μm a été extraite et forme la base de notre étude.

Les cendres sous filtre à manche seront considérées comme des échantillons d'émission même si ce sont des particules non émises dans l'atmosphère. En effet, le filtre à manche est présent pour empêcher leur propagation dans l'environnement. De plus d'autres réactions peuvent se produire dans la cheminée où la température est encore élevée (130°C). Des particules peuvent se former par coagulation, les métaux gazeux peuvent s'adsorber à leur surface, il peut y avoir des conversions gaz-particules etc. Les conditions rédox, de température, d'humidité et de pression sont différentes d'un bout à l'autre de la cheminée ce qui laisse penser que plusieurs réactions physico-chimiques peuvent se produire provoquant la formation de divers composés. De plus la granulométrie des particules entre les cendres et les particules atmosphériques est très différente. Malheureusement, aucun prélèvement en cheminée n'a pu être réalisé pendant la durée de cette étude et donc nous poserons l'hypothèse que certaines particules de cendres sous filtre à manche sont susceptibles de traverser le filtre à manche et de contaminer le milieu ambiant. Pour simplifier, je parlerai de données à l'émission sachant que cela n'est pas tout à fait exact.

I.1.2. Extractions chimiques séquentielles

I.1.2.1. Principe

Les extractions séquentielles consistent en une succession d'attaques ciblées sur un échantillon solide par un réactif spécifique de la phase visée afin de mettre en solution les métaux lourds qui lui sont associés. Le nombre d'extractions sélectives sera donc déterminé par le nombre de phases étudiées et l'ordre de ces attaques se fera par ordre d'agressivité croissante des réactifs afin de mobiliser des éléments de moins en moins solubles.

I.1.2.2. Protocole expérimental

De multiples protocoles d'extractions séquentielles existent dans la littérature mais ce sont pour la plus part des adaptations du protocole de Tessier et al. (1979). A l'origine, le protocole expérimental d'extractions séquentielles de Tessier et al. (1979) a été mis au point

afin d'analyser les éléments traces métalliques existant dans les différentes phases de sédiments fluviaux et océaniques. Cependant, ce protocole a été modifié en fonction du type d'échantillons et des phases sélectionnées, pour permettre son application sur des sols pollués (Song et al., 1999), sur des cendres d'incinérateur d'ordures ménagères (Buchholz, 1995; Jervis et al., 1995; Guerin, 2000) et sur des poussières urbaines (Fernandez Espinoza et al., 2000; Varga et al., 2000; Fernandez Espinoza et al., 2002).

Nous nous sommes inspirés de plusieurs schémas d'extractions séquentielles utilisés par différents auteurs (Cf. tableau n°V-3) afin d'optimiser notre protocole dans le choix des réactifs, en fonction des échantillons traités et des quatre fractions retenues :

- la fraction échangeable, très facilement mobilisable dans la nature. C'est pourquoi nous utilisons l'eau MilliQ afin de dissoudre les sels sans agresser les autres composés ;
- la fraction carbonatée : à cause d'une part de l'environnement calcaire et d'autre part des rejets de l'UIOM susceptibles de contenir beaucoup de carbonates ;
- la fraction réductible : il s'agit de l'extraction d'oxydes dits « mous » liés au manganèse ou au fer. Aucun chauffage n'est utilisé puisque nous souhaitons conserver des conditions naturelles afin de connaître la mobilité de ces éléments ;
- la fraction résiduelle composée de silicates et d'oxydes réfractaires.

La fraction réductible, liée à la matière organique ne fait pas partie du schéma de l'extraction séquentielle car la nature des supports de collecte en cellulose provoque un biais analytique non quantifiable. De plus, par nature les cendres d'incinérateur d'ordures ménagères ne contiennent pas ou très peu de matière organique.

Cette méthode analytique a donc été choisie et mise au point afin de comparer les spéciations chimiques des métaux contenus dans les cendres sous filtre à manche à celles des métaux contenus dans les poussières atmosphériques et ainsi d'évaluer la pertinence de cette méthode dans la caractérisation et le repérage des sources de pollution.

Tableau n°V-3 : Récapitulatif des différents protocoles d'extractions séquentielles.

références	Fraction échangeable	Fraction carbonatée	Fraction réductible	Fraction liée à la matière organique	résidu	Type d'échantillon
cette étude	40 mL d'eau milliQ agitation 10h à T°C ambiante 3 attaques	15 mL CH ₄ COONa + 1 mL CH ₃ COOH (pH 5-6) agitation 5h à T°C ambiante 2 attaques	25 mL de chlorure d'hydroxylamine agitation 5h à T°C ambiante 2 attaques	Non déterminée	Eau régale 8 mL HCl 30 % + 4 mL HNO ₃ 65 % T°C 150°C pendant 9h	300 mg de cendre sous filtre à manche
cette étude	20 mL d'eau milliQ agitation 5h à T°C ambiante 2 attaques	20 mL CH ₄ COONa 1M (pH 5) agitation 5h à T°C ambiante	10 mL de H ₂ NOH.HCl à 0.25 M en milieu acide acétique 25 % (pH 2) agitation 5h à T°C ambiante	Non déterminée	Eau régale 2 mL HNO ₃ 65 % + 4 mL HCl 35 % T°C 150°C 9h	Filtres de collecte de particules atmosphériques :cellulose polycarbonate
(Tessier, 1979)	8 mL MgCl ₂ 1M, pH 7 ou NaOAc 1M, pH 8.2 agitation 1h à T°C ambiante	8 mL NaOAc 1M ajusté à pH 5 avec de l'acide acétique (HOAc) agitation	20 mL NaS ₂ O ₄ à 0.3M + Na-citrate à 0.175M + H-citrate à 0.025M ou NH ₂ OH.HCl à 0.04M dans 25% (v/v) HOAc à T°C ambiante et à 96°C agitation occasionnelle	3mL HNO ₃ à 0.02M + 5 mL H ₂ O ₂ à 30 % pH 2 avec HNO ₃ T°C 85°C 2h avec agitation ou 3 mL H ₂ O ₂ à 30 % ajusté à pH 2 avec HNO ₃ T°C à 85°C 3h agitation. Puis 5mL de NH ₄ OAc à 3.2M dans HNO ₃ à 20% (v/v) et l'échantillon à 20mL agitation 30 min	HF-HClO ₄ 5 : 1 séchage 2 fois puis 1mL HClO ₄ évaporation apparition de fumées. Le résidu repris dans HCL 12M et dilué à 25 mL	Sédiments
(Obiols et al., 1986)	30 mL NaCl à 1% à T°C ambiante agitation 30 min	Carbonates et oxydes : 20mL H ₂ NOH.HCl à 0.04M dans 25 % OHAc T°C à 95°C 1h agitation		20mL HNO ₃ 0.02M + 10 mL H ₂ O ₂ à 30 % à 95°C 1h agitation 3mL H ₂ O ₂ à 30 % et 5mL NH ₄ Oac à 3.2M dans 20% HNO ₃ à T°C ambiante	5 mL HNO ₃ + 2 mL HCl + 20 mL H ₂ O à 95°C pendant 90 min	Particules atmosphériques en suspension

références	Fraction échangeable	Fraction carbonatée	Fraction réductible	Fraction liée à la matière organique	résidu	Type d'échantillon
(Gommy, 1997)	Mg(NO ₃) ₂ à 0.5M pH 7 agitation 2h	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH à 1M pH 5 agitation 4h	NH ₂ /CH ₃ COOH 0.25M pH 2 à 96°C 6h	NaOCl à 0.7M pH 8.5 3* 15 min à T°C ambiante et 85°C CH ₃ COONa/CH ₃ COOH à 1M pH 5 4h	HClO ₄ + HF puis HNO ₃ + HCl	sols
(Fernandez Espinoza et al., 2002)	15 mL H ₂ O pH 7.4 à T°C ambiante agitation 3h	Carbonates et oxydes : 10 mL H ₂ NOH.HCl à 0.25M à pH 2 à T°C ambiante agitation 5h		7.5 mL H ₂ O ₂ à 30% T°C 95°C évaporation + 7.5 mL H ₂ O ₂ à 30% séchage à 95°C agitation + 15 mL NH ₄ AcO à 2.5M à pH 3 à T°C ambiante agitation 90 min	10 mL (HNO ₃ : HCl : HClO ₄) (6 : 2 : 5) 5h à 95°C agitation	Particules atmosphériques
(Varga et al., 2000)	5 mL H ₂ O	NH ₄ Oac à 0.2M	2 mL HCl	HNO ₃ 6M	Eau régale ou HF 22M	

I.1.3. Spectrométrie d'absorption des rayons X : XAS

La spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) permet d'apporter des informations sur l'environnement atomique des éléments majeurs ou en traces. Elle apporte des informations sur le nombre, la nature et la distance des atomes voisins d'un atome cible. Cette méthode est employée sur des supports solide, liquide ou en phase gazeuse. Le fait de l'appliquer sur des « filtres de particules atmosphériques » constitue à notre connaissance une première mondiale. Il s'agit donc d'une première approche afin d'évaluer la faisabilité de la méthode. De plus cela nous permettra de comparer les résultats obtenus lors des extractions séquentielles à ceux de la XAS et ainsi d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure cristallographique des éléments tel que le plomb et le zinc et leur spéciation à proprement parler grâce à la détermination des plus proches voisins.

Le plomb et le zinc ont été retenus pour leur rôle de traceur potentiel des émissions de l'UIOM. La comparaison entre les filtres prélevés dans l'air ambiant avec les cendres sous filtre à manche, nous permettra peut être de préciser l'influence de l'UIOM sur la qualité de l'air ambiant d'un point de vue qualitatif.

Les échantillons choisis sont les cendres sous filtre à manche (FAM2 : tamisées à 50µm) et les prélèvements de particules totales sans sélection de taille (TSP : GI0507, GI0253

et GI0254). Ces échantillons ont été choisis afin de disposer d'un maximum de matière particulaire.

I.1.3.1. Principe

Cette technique est basée sur le principe d'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière. La méthode consiste à mesurer les flux de rayons X incident (I_0) et transmis (I) par échantillon afin de déterminer l'absorbance de l'échantillon. Il en résulte un spectre d'absorption étant le tracé de l'absorbance $\mu(E)$ de l'échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Pour un atome donné, l'absorbance présente des discontinuités à certaines valeurs d'énergie appelées seuils d'absorption. L'énergie d'un seuil d'absorption, E_0 , est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'une couche profonde (1s, 2s, 2p, ...) du cortège électronique de l'atome et le faire accéder à un état excité situé au-dessus du niveau de Fermi. Chaque élément du tableau périodique des éléments possède des seuils d'absorption K, L, M (dans l'ordre des énergies décroissantes) qui sont caractéristiques de l'élément et qui permettent de l'identifier.

L'étude du spectre d'absorption (Cf. figure n°V-1) montre qu'au voisinage d'un seuil, celui-ci comporte trois régions principales :

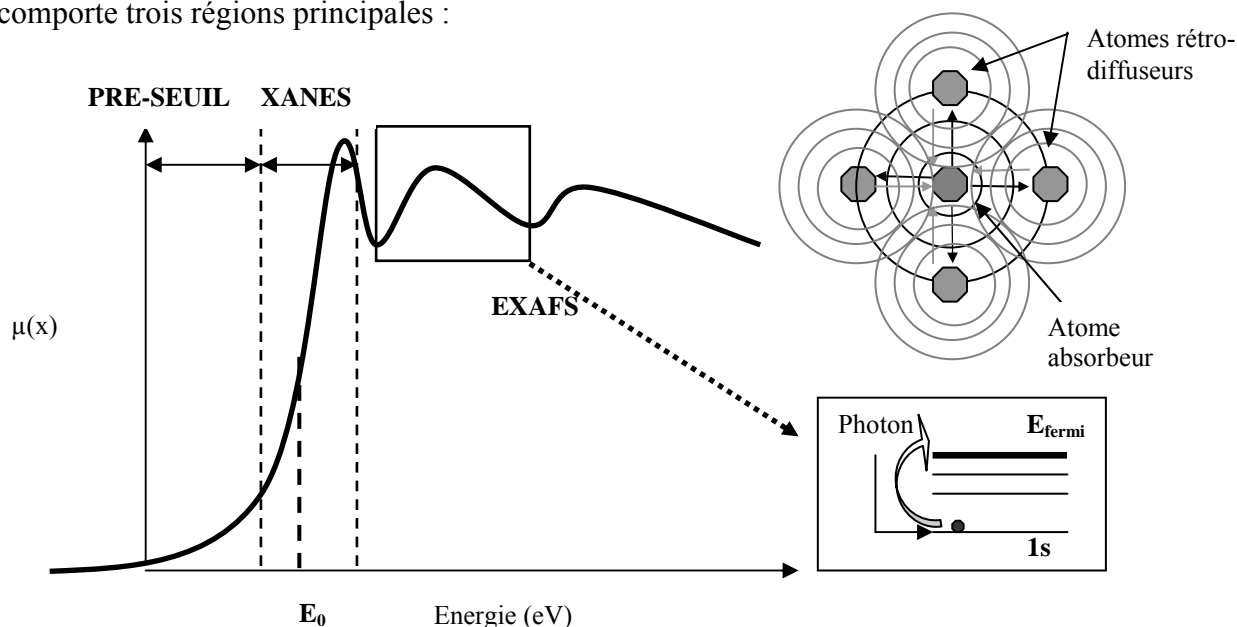


Figure n°V-1 : Spectre d'absorption des rayons X

La zone dite de pré-seuil :

L'énergie est insuffisante pour arracher les électrons des couches profondes, les transitions électroniques ont lieu vers les états excités liés à l'atome, le coefficient d'absorption mesuré

au pré-seuil est noté $\mu_0(E)$, il décroît régulièrement et lentement en fonction de l'énergie. Cette région renseigne sur la configuration électronique et la symétrie autour de l'atome central.

La zone du seuil ou région XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) :

Cette zone s'étend de quelques électrons volts (eV) avant le saut d'absorption à quelques dizaines d'eV au-delà du saut. L'énergie du seuil est noté E_0 et est appelée énergie de Fermi. Dans cette zone l'énergie des photons incidents est suffisante pour ioniser les couches électroniques profondes, l'électron est alors éjecté vers le continuum d'énergie. La région XANES contient des informations à la fois électroniques et structurales (sur le degré d'oxydation et la symétrie du site absorbeur).

La zone de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) :

Elle est située au-delà du seuil ($E > E_0$) et peut s'étendre sur environ 1000 eV. Dans le cas d'un gaz monoatomique où l'atome est isolé, le coefficient d'absorption reste monotone dans la région EXAFS. En revanche, quand l'atome excité est entouré par d'autres atomes, le photoélectron peut être rétro-diffusé par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central. Les interférences entre l'onde émise par l'atome central et l'onde rétro-diffusée donnent lieu aux oscillations EXAFS. Dans ce domaine, le spectre d'absorption se présente comme la somme de deux contributions : une fonction lentement décroissante notée $\mu_1(E)$ et une fonction oscillante autour de $\mu_1(E)$. Le signal EXAFS est alors défini par la fonction $\chi(k)$ et s'écrit :

$$X(E) = (\mu(E) - \mu_1(E)) / (\mu_1(E) - \mu_0(E)) \quad \text{Eq. V-1}$$

L'étude de ces oscillations fournit des informations structurales sur l'environnement de l'élément étudié, la distance, la nature et le nombre d'atomes voisins de l'atome central absorbeur.

I.1.3.2. Protocole opératoire et traitement des données

Les expériences XAS ont été réalisées sur la ligne CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble-France). Nous avons étudié deux éléments Pb et Zn. Dans le cas du plomb nous avons analysé le seuil L-III de Pb et K de Zn à l'aide d'un monochromateur Si(111). Le faisceau était focalisé verticalement sur l'échantillon à l'aide du deuxième miroir de la ligne

(Proux et al., sous presse) et horizontalement à l'aide du second cristal du monochromateur. La taille du faisceau était de $200 \times 200 \mu\text{m}$. Les spectres ont été enregistrés en mode fluorescence à l'aide d'un détecteur Ge haute pureté à 30 éléments (canbera).

La masse de particules atmosphériques collectée par les filtres autour des sites industriels est très faible et généralement inférieure à 10 mg/cm^2 . De ce fait nous avons décidé de ne pas chercher à récupérer les particules des filtres et de travailler sans aucune préparation. Afin d'augmenter au maximum le signal de fluorescence X émis par les particules des filtres, l'angle entre le faisceau incident, qui est typiquement de 45° en mode fluorescence, a été diminué jusqu'à $4-8^\circ$. Un filtre propre a été utilisé afin de déterminer le fond de fluorescence. La figure n°V-2 montre le schéma de la ligne XAS de l'ESRF à Grenoble :

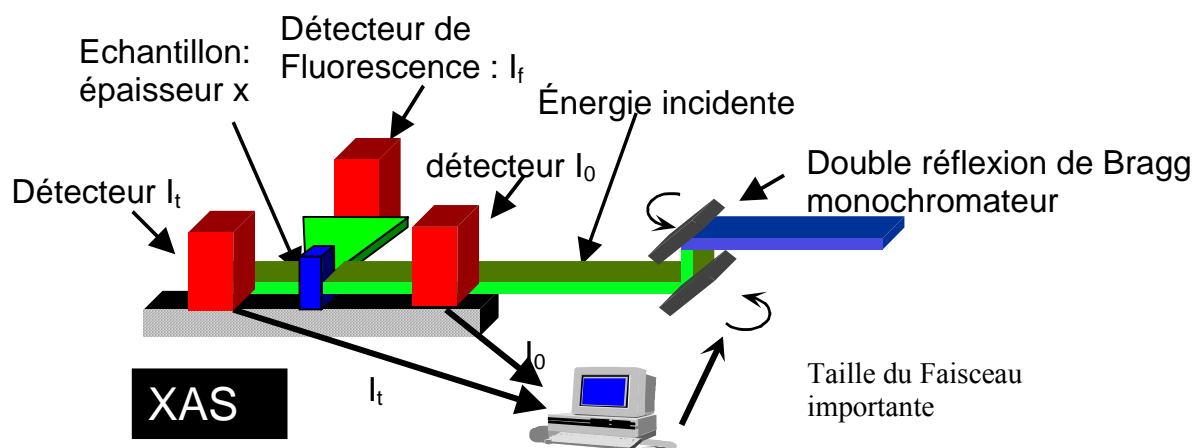


Figure n°V-2 : Ligne XAS CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble-France)

I.2. Signature isotopique du plomb

Cette méthode a souvent été utilisée afin de connaître les sources d'émission de plomb influençant la qualité de l'air ambiant d'une zone d'étude. Ainsi, Chow et al. ont montré que les rapports isotopiques du plomb dans les particules atmosphériques de différents sites étaient similaires à ceux des principales sources de plomb atmosphérique avant l'arrêt de son utilisation dans les essences (Chow et Johnston, 1965; Chow et Earl, 1970; Chow et al., 1974). D'autres études ont montré que cette méthode était performante afin de discriminer les différentes sources de plomb atmosphérique à l'échelle régionale (trans-manche) (Deboudt et al., 1999; Flament et al., 2002) et européenne (Hopper et al., 1991) mais aussi globale (Bindler et al., 2001). Depuis, l'interdiction de l'utilisation du plomb dans les essences, il est possible de différencier les sources industrielles de plomb dans l'atmosphère car l'apport des essences ne masque plus les autres sources de contamination.

Dans cette étude, la détermination des rapports isotopiques du plomb est un moyen d'obtenir une signature de la source UIOM et d'essayer de la retrouver dans nos échantillons environnementaux afin d'évaluer qualitativement dans un premier temps l'influence des émissions de l'UIOM de Toulon sur son environnement proche. Il s'agit ici d'une première approche de faisabilité de la méthode.

I.2.1. Principe

Cette technique utilise les rapports isotopiques des isotopes stables du plomb afin de caractériser une source émettrice de plomb. Les quantités d'isotopes stables du plomb, ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb dans la croûte terrestre changent graduellement avec le temps à cause des changements dans les apports dus à la décroissance radioactive de ^{238}U , ^{235}U et du ^{232}Th respectivement. Ainsi, chaque minerai contenant du plomb possède des rapports isotopiques différents correspondant à l'époque de formation du minerai et aux conditions géologiques existantes lors de cette formation. En utilisant ces différences, l'origine du plomb présent dans les échantillons environnementaux peut être déterminée.

I.2.2. Protocole

Cette méthode nécessite une préparation chimique assez lourde d'extraction du plomb. Ensuite le plomb extrait des échantillons est analysé grâce à la spectrométrie de masse à

thermo-ionisation TIMS. Les échantillons ont été préparés et analysés par le spectromètre de masse Finnigan MAT 262, au CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement).

Les échantillons utilisés sont très variés :

- prélèvements sur filtre de particules sans sélection granulométrique réalisés au Stade Bon Rencontre et à l'école de la Tauriac (sites 2 et 5) ;
- prélèvements de retombée sèche et humide réalisés à l'hôpital Chalucet (site 4) en centre ville afin d'évaluer la zone de contamination ;
- prélèvements de sols faits dans la forêt de la Tauriac juste derrière l'école.

Les noms et les caractéristiques des échantillons sont résumés dans le tableau n°V-4 :

Tableau n°V-4 : Descriptif des différents échantillons utilisés pour la détermination des rapports isotopiques de plomb.

type	lieu	N° échantillons	date	Caractéristiques
AIR	Site 5 : Tauriac	GI0241 GI0501 GI0506	21-23 mai 2002 28-30 mai 2002 18-20 juin 2002	TSP
	Site 2 : Stade Bon Rencontre	GI0203 GI0248 GI0249 GI0252	16-17 mars 2002 28-30 mai 2002 31 mai – 3 juin 2002 18-20 juin 2002	TSP
	Site 4 : Chalucet	RTP401 RTP402 RTP403	27/09 – 4/10/01 04/10 – 12/10/01 12/10-19/10/01	Retombées particulaires sèches et humides
Sol	Forêt de la Tauriac	P5 P8		Tamisé à 2µm
Cendres sous filtre à manche	UIOM Toulon			Pas de séparation granulométrique

I.2.2.1. Procédure d'extraction du plomb

Les filtres sont attaqués par un mélange HF/HCl concentré/HNO₃ concentré pendant 12 à 24h à 120°C. Le résultat de l'évaporation à sec est repris par HBr 0.5N. Cette solution échantillon est introduite dans une colonne Téflon contenant 50 à 100 % µl de résine BIORAD AG 1X8 100-200 mesh. La résine a été lavée et rincée trois fois en alternant HCl 6N et eau milli Q (1.2 MΩ.cm⁻¹) puis conditionnée par le passage de 500µl de HBr 0.5N. Une fois l'échantillon passé, 500µl de HBr 0.5N sont introduits pour nettoyer les parois de la colonne et le « volume de résine ». A ce stade, le plomb (sous forme bromhydrique) est retenu par les grains de résines. Il est récupéré par élution avec 500µl de HCl 6N. Cette purification est réalisée deux fois. A la fin de la seconde purification, une goutte de H₃PO₄ est ajoutée. Cet acide ayant une température d'évaporation plus élevée que HCl, en fin d'évaporation cette micro-goutte de H₃PO₄ contenant le plomb contenu dans l'échantillon initial est puis mélangée à du gel de silice et déposée sur un filament simple de Rhénium avant d'être introduite dans le compartiment source du spectromètre de masse Finnigan MAT 262. Afin d'éviter tout risque de contamination cette préparation se fait dans une salle blanche en surpression.

I.2.2.2. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)

Cette méthode permet de séparer des ions en fonction de leur masse afin de connaître la composition isotopique de l'échantillon analysé.

Les ions sont produits par chauffage (1600°C) sous vide (10⁻⁸ atm) de l'échantillon purifié déposé sur un filament de Rhénium. Les ions sont émis selon la loi de Saha-Langmuir :

$$N^+/N^0 = A \exp (-(I-W)/kT)$$

N^+/N^0 : rendement d'ionisation, N^+ est la quantité d'ions créée et N^0 les atomes qui s'échappent de l'échantillon ;

I : potentiel d'ionisation de l'élément analysé ;

W : est la fonction de travail du métal constitutif du filament ;

k : est la constante de boltzman ;

T : la température de chauffage en °K.

Les ions émis sont focalisés et accélérés grâce à une succession de plaques portant une fente et entre lesquelles existe une différence de potentiel électrique. Le faisceau d'ions traverse le champ magnétique généré par un aimant qui dévie la trajectoire des ions en fonction de leur masse. Le degré de déviation est lié à la masse des ions par la force de Lorentz selon la relation :

$$F = qvB = mv^2/r$$

F : force de Lorentz ;

q, m, v : la charge, la masse et la vitesse de la particule ;

r : rayon de courbure de la trajectoire de la particule.

Seule la masse varie d'un isotope à l'autre, il s'agit donc d'une séparation en masse. Ainsi, après le passage dans le champ magnétique le faisceau d'ions incident s'est séparé en autant de faisceaux qu'il y a d'isotopes, chacun avec une trajectoire particulière. Tous ces faisceaux sont collectés par des détecteurs. Les résultats sont exprimés sous forme de rapports isotopiques.

II. Résultats

Les résultats des extractions séquentielles appliquées sur les filtres de l'impacteur en cascade sont exprimés en pourcentage à partir du calcul des concentrations élémentaires exprimées en ng/m³ normalisées à la surface d'échantillonnage du filtre prélevé.

II.1. Spéciation

II.1.1. Extractions séquentielles

II.1.1.1. Cendres sous filtre à manche

Les taux de recouvrement des extractions séquentielles résumés dans le tableau n° V- 5 ci-dessous s'échelonnent en moyenne entre 83,8% et 110,8%, ce qui valide la méthode et les résultats.

Tableau n°V-5 : Taux de recouvrement élémentaires des extractions séquentielles réalisées sur les cendres sous filtre à manche de l'incinérateur de Toulon pris sur les trois lignes d'incinération L1, L2 et FAM2 et L3.

	Ti	Al	Fe	Ba	Cu	Mn	V	Zn	Pb	Ca	Mg
L1	86.5	93.7	94.7	109.3	84.2	92.8	93.7	83.2	81.0	95.6	90.0
L1'	81.5	90.4	95.7	106.5	91.7	95.6	100.7	96.7	73.2	113.0	89.5
L1''	92.3	88.2	95.4	114.8	91.6	104.2	96.5	90.6	91.0	97.1	91.8
L2	88.4	76.8	92.4	80.8	75.7	92.7	102.2	73.4	80.5	115.0	87.7
L2'	95.7	101.3	89.4	81.7	93.8	92.2	90.6	75.5	90.4	122.4	90.5
L2''	95.1	94.0	89.4	95.9	91.5	92.3	93.7	81.5	86.9	117.5	86.3
L3	76.2	94.5	87.1	58.3	75.8	94.3	90.1	74.9	99.7	121.1	69.2
L3'	76.4	86.5	88.8	62.2	89.8	97.1	97.2	83.3	82.8	120.2	68.3
L3''	83	109.5	93.1	66.6	72.3	94.3	102.2	78.3	84.1	114.0	73.8
FAM2	101.5	94.0	91.6	112.0	105.5	82.1	77.5	87.4	102.3	108.8	92.2
FAM2'	96.7	100.	89.5	96.3	110.3	77.8	79.0	87.5	108.1	102.3	93.3
FAM2''	87.1	108.7	91.7	92.4	93.7	79.5	84.4	93.5	96.7	102.1	91.7
Moyenne	88,4	94,8	91,6	89,7	89,7	91,2	92,3	83,8	89,7	110,8	85,4

Le pourcentage de relargage des métaux en fonction des différents lessivages réalisés est représenté sur la figure n°V-3. Les résultats étant sensiblement les mêmes d'un échantillon à l'autre, ce pourcentage est un pourcentage moyen calculé à partir des résultats des quatre échantillons utilisés.

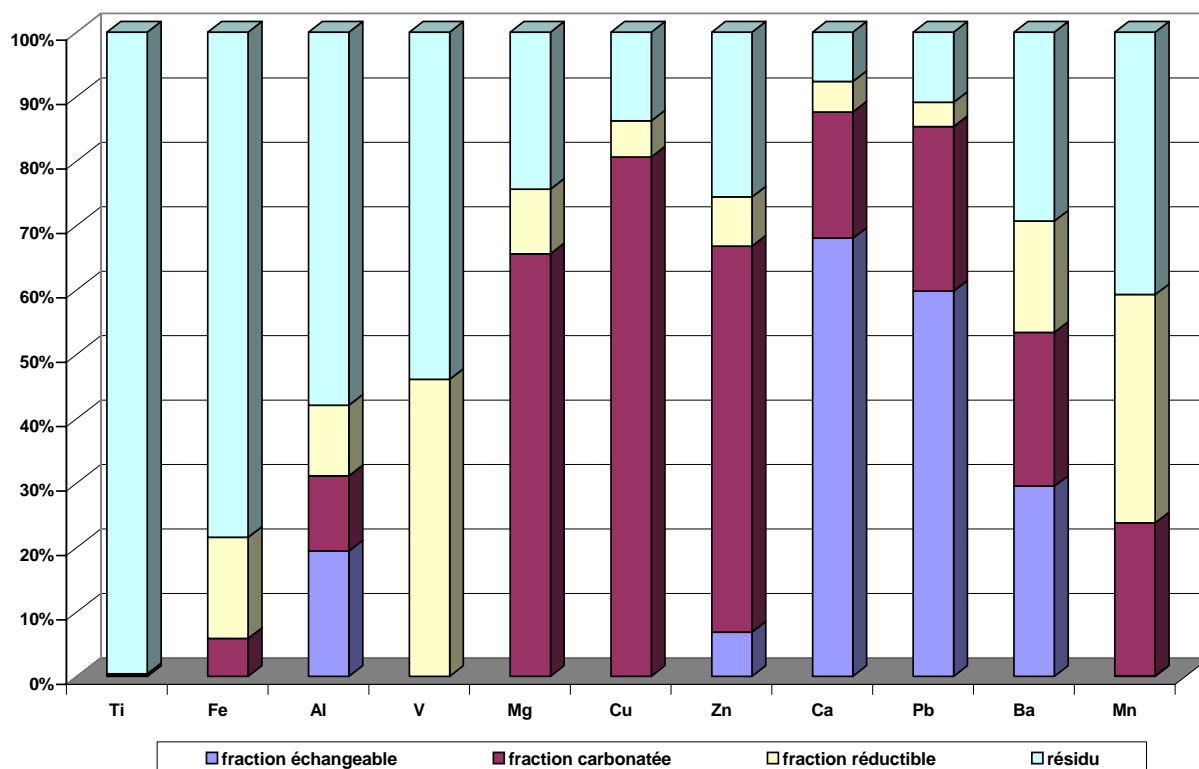


Figure n°V-3 : Pourcentage de relargage des éléments étudiés en fonction des différentes fractions des extractions séquentielles réalisées sur les cendres sous filtre à manche.

On peut classer ces éléments en deux groupes ; le premier formé par les éléments tels que le **titane, le fer, l'aluminium, le vanadium et le manganèse** dont les pourcentages correspondant aux fractions résiduelle et réductible représentent au moins 70% et le second formé par les éléments tels que le **magnésium, le cuivre, le zinc, le calcium et le plomb** dont les pourcentages maximaux correspondent aux fractions échangeable et carbonatée. **Le baryum** possède une répartition moyenne homogène en fonction des différentes fractions ce qui le rend difficilement classable.

Les éléments du premier groupe forment des oxydes plus stables que des chlorures, leur point d'ébullition est élevé, ils ne sont donc pas volatilisés dans la chambre de combustion. Ainsi, ce sont souvent des éléments qui composent la matrice des cendres volantes et qui sont donc peu adsorbés à la surface des particules et donc peu mobilisables. Ces résultats sont totalement en accord avec ceux de la littérature (Klein et al., 1975; Fernandez et al., 1992), pour lesquels le titane, le vanadium, l'aluminium, le manganèse appartiennent à la classe I de Klein et au premier groupe de Fernandez.

Toutefois, le fer, l'aluminium et le manganèse montrent des comportements un peu différents du titane et du vanadium. En effet, le fer et le manganèse sont présents dans la

fraction carbonatée et l'aluminium dans les fractions échangeable et carbonatée. Ces éléments ont donc des comportements plus complexes que le titane et le vanadium au sein du processus de combustion. Ils correspondent à la classe IV de Klein et au troisième groupe de Fernandez. Ce sont des éléments qui peuvent former la structure interne de la particule comme être adsorbés à sa surface en moins grande quantité. Ils sont très sensibles aux conditions redox du milieu. C'est dans ce groupe que le baryum peut s'intégrer. En effet, la présence de cet élément dans les différentes fractions étudiées montre la complexité du comportement du baryum dans le processus d'incinération qui peut à la fois faire partie de la structure interne de la particule (fraction résiduelle 29.3%), former des oxydes (fraction réductible 17.3%) ou être adsorbé à la surface des particules déjà existantes (fractions échangeable et carbonatée, 29.5% et 23.9%).

Les éléments du second groupe : **le magnésium, le calcium, le cuivre, le plomb et le zinc** ont des températures d'ébullition moins élevées et sont donc transportés sous forme gazeuse dans le processus d'incinération et se condensent à la surface des particules déjà existantes. Ils sont donc plus mobilisables, c'est pourquoi, les pourcentages des fractions échangeables et carbonatées sont plus importants pour ces éléments. Ils correspondent aux classes II et III de Klein et groupe 2 de Fernandez.

II.1.1.2. Filtres de l'impacteur en cascade

II.1.1.2.1. Résultats globaux

Trois séries de filtres (19, 20 et 21) ont été utilisées pour les extractions séquentielles. Les filtres n'ayant pas été pesés, les concentrations élémentaires ont été normalisées à la surface d'échantillonnage et au volume pompé. Le prélèvement ne pouvant pas être considéré comme homogène d'un filtre à l'autre au sein d'une même série et d'une bande à l'autre au sein d'un même filtre, aucun taux de recouvrement par rapport à l'extraction totale n'a pu être calculé.

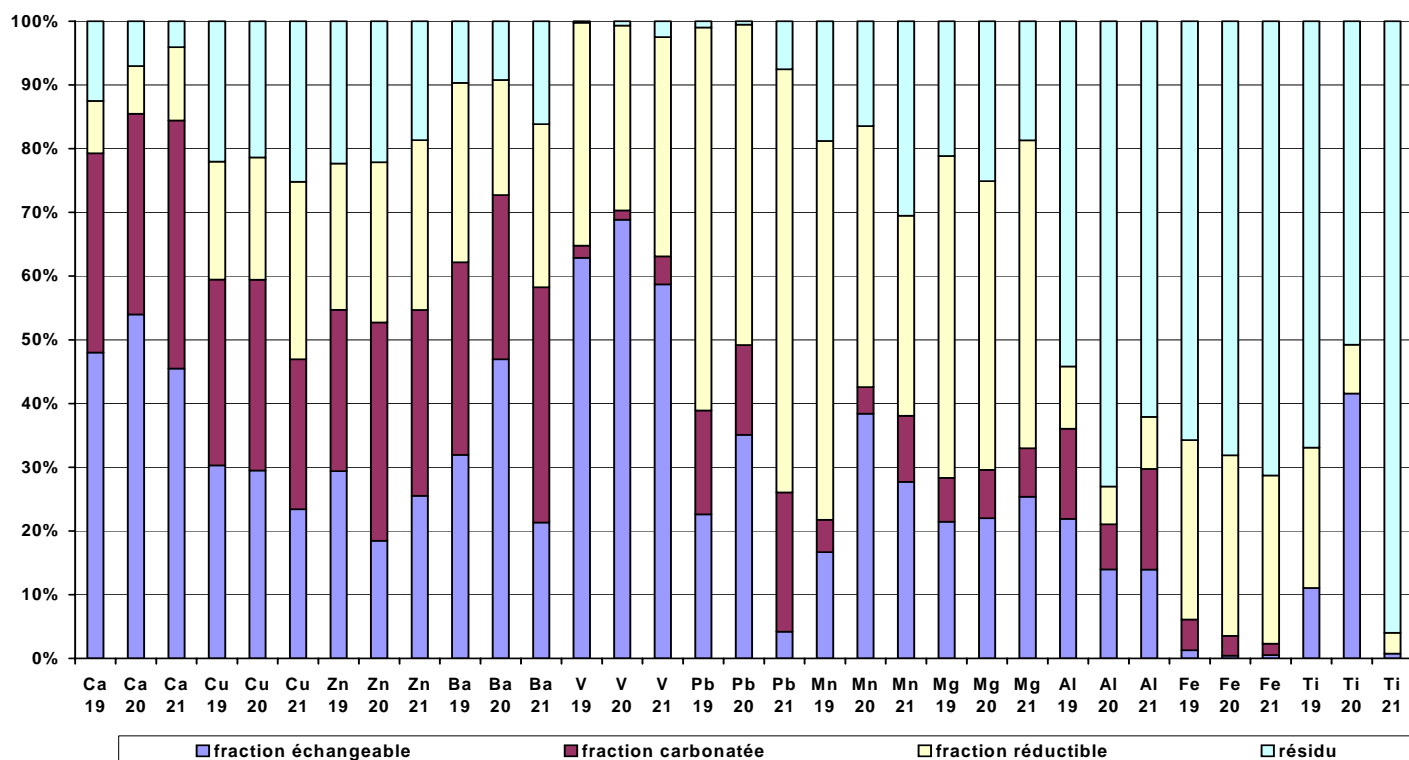


Figure n°V-4 : Pourcentage des concentrations élémentaires totales dans les différentes fractions des extractions séquentielles réalisées sur les filtres de l'impacteur en cascade HVS 19, 20 et 21 correspondant aux échantillons IM19, IM20, IM21.

La répartition des concentrations élémentaires dans les différentes fractions étudiées quel que soit l'étage de prélèvement est présenté par la figure n°V-4. Cette répartition élémentaire dans les différentes fractions est sensiblement équivalente d'une série de filtre à l'autre, il sera donc possible de faire une moyenne des trois échantillons.

D'après la figure n°V-4, il est possible de classer les éléments en fonction de trois grands groupes :

- **Le premier groupe composé du calcium, du cuivre, du zinc, du baryum et du vanadium** : ces éléments se retrouvant majoritairement dans les fractions échangeables et carbonatées ($79.3\% < \text{Ca} < 85.5\%$; $46.9\% < \text{Cu} < 59.4\%$; $52.7\% < \text{Zn} < 54.7\%$; $58.3\% < \text{Ba} < 72.7\%$; $63.1\% < \text{V} < 70.3\%$) présentent une forte mobilité. On remarquera que le calcium est majoritaire dans la fraction échangeable avec en moyenne 49.2% puis dans la fraction carbonatée avec en moyenne 33.9%, les fractions moins mobiles telles la fraction réductible ou la fraction résiduelle représentent entre 4.1% et 12.5%. Les éléments tels que le cuivre, le zinc et le baryum bien que majoritaire dans les deux premières fractions possèdent une distribution homogène dans les fractions réductible et résiduelle avec en moyenne 21.9% de

Cu, 24.9% de Zn et 23,9% de Ba dans la fraction réductible et 22,9% de Cu, 21% de Zn et seulement 11.7% de Ba dans la fraction résiduelle (Cf. tableau n°V-6) :

Tableau n°V-6 : Pourcentage moyen des concentrations élémentaires dans les différentes fractions des extractions séquentielles faites sur les filtres de l'impacteur en cascade HVS.

	Echangeable	Carbonatée	Réductible	résiduelle
<i>Ca</i>	49.2	33.9	9.1	7.9
<i>Cu</i>	27.7	27.5	21.9	22.9
<i>Zn</i>	24.5	29.6	24.9	21.0
<i>Ba</i>	33.4	31.0	23.9	11.7
<i>V</i>	63.5	2.6	32.8	1.1
<u>Pb</u>	<u>20.6</u>	<u>17.4</u>	<u>58.9</u>	<u>3.0</u>
<u>Mn</u>	<u>27.6</u>	<u>6.5</u>	<u>44.0</u>	<u>21.9</u>
<u>Mg</u>	<u>22.9</u>	<u>7.4</u>	<u>48.0</u>	<u>21.7</u>
<i>Al</i>	16.6	12.4	7.9	63.1
<i>Fe</i>	0.8	3.2	27.6	68.4
<i>Ti</i>	17.8	0.0	11.0	71.2

Le vanadium quant à lui, majoritaire dans la première fraction échangeable (54.8% < V < 66.3%) ne possède pas de fraction carbonatée (1.4% < V < 4.4%) par contre il se présente sous forme d'oxydes entre 29% et 35% des cas. Le vanadium se retrouve donc sous deux formes différentes possédant des propriétés de mobilité opposées : sous forme échangeable très mobile sans doute dû à la présence de vanadium adsorbé à la surface des particules et sous forme réductible moins mobile.

- **Le deuxième groupe composé du plomb, du manganèse et du magnésium** : la forme réductible est la plus fréquemment rencontrée pour ces trois éléments (50.3 < Pb < 66.4% ; 31% < Mn < 59.5% ; 45.3% < Mg < 50.5%). Ensuite la répartition élémentaire selon les différentes fractions varie d'un élément à l'autre. En moyenne, le plomb se répartit de façon équivalente entre la fraction échangeable (20.6% en moyenne) et la fraction carbonatée (17.4%) alors que le magnésium et le manganèse se répartissent uniformément dans les fractions échangeable (Mg 22.9% ; Mn 27.6%) et résiduelle (Mg 21.7% ; Mn 21.9%), comme le montre le tableau n°V-6. Ces éléments sont donc moins mobilisables que ceux du groupe précédent mais possèdent toutefois une forme mobile non négligeable.

- **Le dernier et troisième groupe est composé du fer, du titane et de l'aluminium :** ces éléments sont majoritairement sous forme réfractaire dans la fraction résiduelle ($54.2\% < \text{Al} < 73\%$; $65.7\% < \text{Fe} < 71.3\%$; $50.8\% < \text{Ti} < 96\%$). De manière secondaire, le fer et le titane sont en moyenne sous forme d'oxydes (27.6% et 11%) alors que l'aluminium est présent de manière homogène dans les fractions échangeable et carbonatée (16.6% et 12.4% respectivement), comme le montre le tableau n°V-6. Le titane présente une fraction échangeable très importante dans l'échantillon 20.

Ainsi, cette première approche a permis de définir trois groupes de métaux en fonction de leur répartition dans les différentes fractions :

- un groupe facilement mobilisable : Ca, Cu, Zn, Ba et V ;
- un groupe formé principalement d'oxydes de plomb, de manganèse et de magnésium, peu mobile ;
- un groupe réfractaire peu ou pas mobilisable : Fe, Ti, Al.

Il est à noter que le vanadium possède un comportement permettant de le classer dans le groupe I et II de part la présence de vanadium dans la fraction réductible. Le plomb peut également faire partie du premier groupe car ses fractions échangeable et carbonatée représentent 38% des concentrations de plomb en moyenne.

Les prélèvements de l'impacteur en cascade HVS permettant une classification granulométrique des particules, il est intéressant de connaître les granulométries associées aux différentes fractions étudiées afin de mieux cerner les sources.

II.1.1.2.2. Granulométrie

La granulométrie des particules est un paramètre important pour connaître leur origine naturelle ou industrielle, leur mode de formation et leur devenir dans l'atmosphère. Le comportement et la forme chimique des métaux en fonction de la taille des particules est aussi révélateur de l'origine de cette particule et la mise en relation de ces différents paramètres permet la caractérisation précise d'une source.

La répartition granulométrique des différentes fractions est variable d'un élément à l'autre, étudions la fraction par fraction.

La fraction échangeable se distribue comme le montre la figure n°V-5 qui représente le pourcentage moyen de la fraction échangeable des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules. Le fer et le titane ne possédant peu ou pas de fraction échangeable ne sont pas représentés. On remarque que la répartition de la fraction échangeable en fonction de la taille des particules est variable d'un élément à l'autre. On observe trois groupements élémentaires :

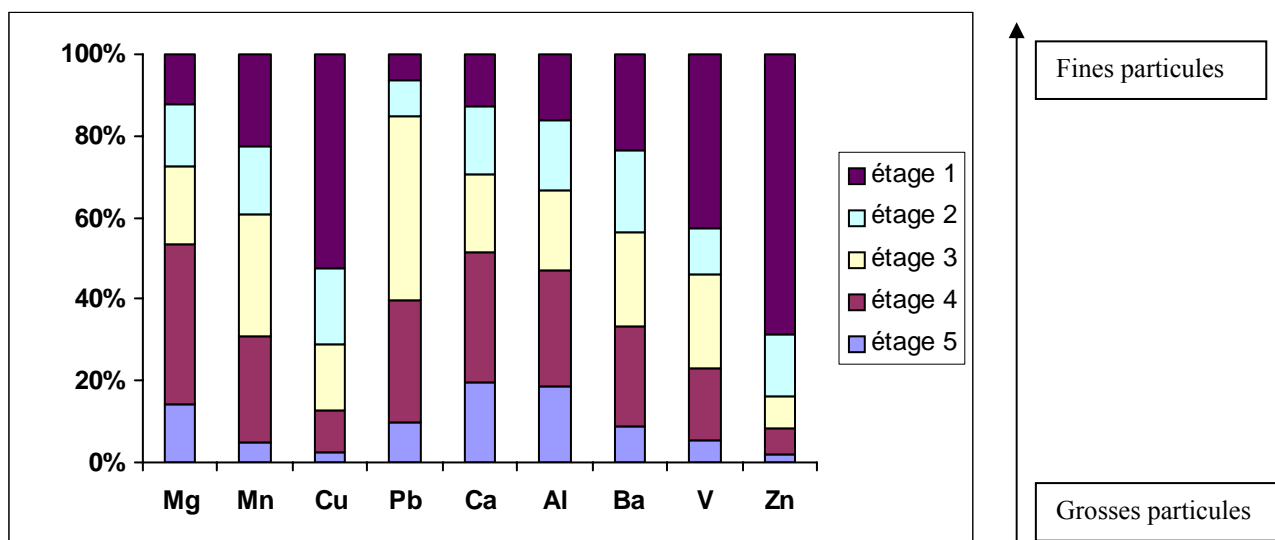


Figure n°V-5 : Pourcentage moyen de la fraction échangeable des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules

- le premier est formé par le calcium, l'aluminium et le magnésium qui possèdent un maximum de fraction échangeable dans les grosses particules (E4 : 3.5 – 7.2 μm , avec respectivement 32%, 28.4% et 39.1%)
- le deuxième groupe formé par le plomb et le manganèse dont les pourcentages moyens de la fraction échangeable sont maximum pour un spectre granulométrique relativement large (particules dont le diamètre aérodynamique moyen est compris entre 1.5 – 7.2 μm (Pb E4(3.5 – 7.2 μm) : 29.6% et E3 (3.5 – 1.5 μm) : 45.2% ; Mn E4 :26% et E3 : 30.3%)) ;
- le troisième groupe est formé par le zinc, le cuivre et le vanadium qui possèdent une fraction échangeable plutôt majoritaire dans les fines particules (E1 : 0.5 – 0.95 μm , avec 68.8%, 52.5% et 42.7% respectivement). Ces éléments plutôt d'origine anthropique s'adsorbent à la surface de particules fines lors des processus de combustion et sont donc facilement mobilisables dans l'environnement.

- Le baryum a, quant à lui, un comportement singulier car sa fraction échangeable se distribue de manière homogène dans toutes les tranches granulométrique à partir de 7.2µm comme le montre le tableau n°V-7, ci-dessous :

Tableau n°V-7 : Pourcentage moyen de la fraction échangeable du baryum en fonction de la granulométrie des particules.

Ba	E5 > 7.2 µm	E4 7.2 – 3.5 µm	E3 3.5 – 1.5 µm	E2 1.5 – 0.95 µm	E1 0.95 – 0.5 µm
échangeable	8,6%	24,5%	23,1%	20,0%	23,7%

La fraction carbonatée se distribue pour le calcium, le magnésium, l'aluminium, préférentiellement dans les grosses particules > 3.5 µm comme le montre la figure n°V-6 et principalement dans la fraction 7.2 µm – 3.5 µm.

Le titane, le fer et le vanadium ne possèdent peu ou pas de fraction carbonatée.

La fraction carbonatée du manganèse bien que fortement majoritaire dans des grosses particules (E4 : 67.2%) possède un maximum secondaire dans les fines particules (E2 : 1.5 – 0.95 µm, avec 11.5%) comme la fraction carbonatée du zinc et du baryum (Zn E4 : 33.8%, E2 : 21.3% ; Ba E4 : 27.5%, E2 : 23%).

Le cuivre et le plomb ont des fractions carbonatées plutôt concentrées dans les fines particules avec un maximum pour le cuivre dans la fraction 1.5 – 0.95 µm avec 33.4% et pour le plomb dans la fraction 0.95 – 0.5µm avec 31.2%.

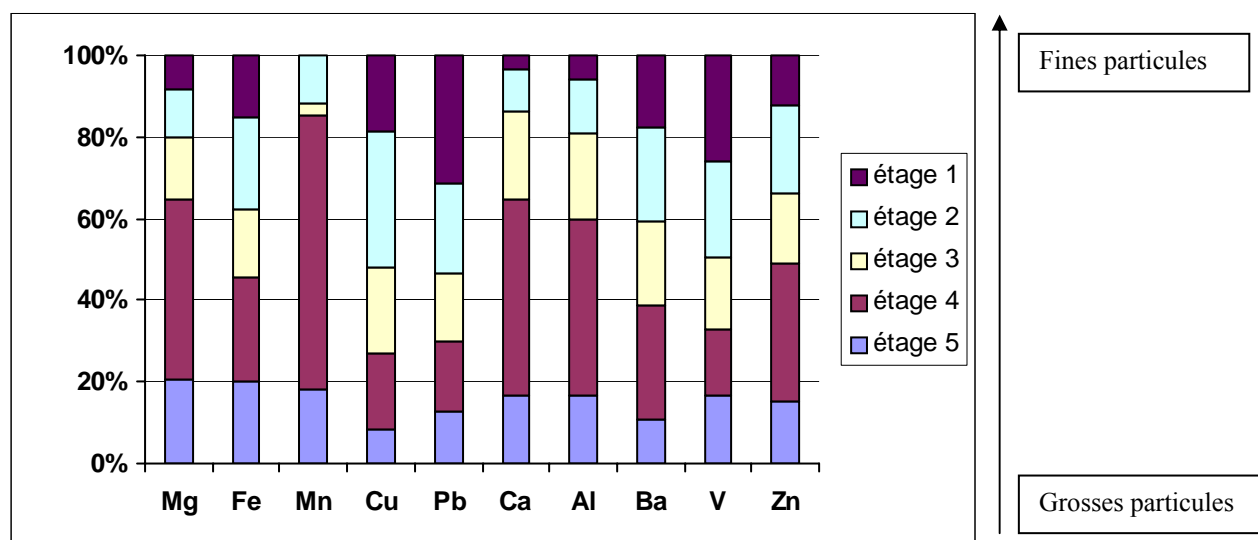


Figure n°V-6 : Pourcentage moyen de la fraction carbonatée des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules

La fraction réductible se répartie comme les précédentes fractions en fonction des éléments comme le montre la figure n°V-7, on retrouve :

- le groupe des éléments dont la fraction réductible est majoritaire dans les grosses particules avec d'une part le calcium et l'aluminium dont les maxima correspondent à l'étage 4 ($7.2\mu\text{m} - 3.5\mu\text{m}$, avec 51.5% et 33.1% respectivement) et d'autre part avec le titane et le manganèse dont les maxima de la répartition granulométrique se trouvent aux étages E4 et E3 avec respectivement Ti E4 : 29.9%, Ti E3 : 27.2% et Mn E4 : 27.1%, Mn E3 : 24.8%.
- Le second groupe est formé des éléments dont la fraction réductible est majoritaire dans les fines particules. Tout d'abord le cuivre dont 32,7% se trouve dans la gamme $1.5 - 0.95\mu\text{m}$. Puis le fer et le magnésium possèdent des répartitions identiques, assez homogènes d'une tranche granulométrique à l'autre (E4 : 20.8% ; E3 : 25.2% ; E2 : 27.7% et E5 : 19.8%) avec une répartition plus importante vers les fines particules. Enfin le zinc et le baryum ont leur maximum en E3 ($3.5 - 1.5\mu\text{m}$) avec respectivement 26.1% et 28.6%. Cependant, comme le fer et le magnésium, ces éléments ont des répartitions assez homogènes d'une tranche granulométrique à l'autre et majoritaires dans les fines particules (Zn E1+E2 :41% alors que E4+E5 : 30.3% et Ba E1+E2 :40.4% alors que E4+E5 : 33.5%).
- Le plomb et le vanadium se distinguent en ayant une fraction réductible n'ayant pas de maximum ou de minimum bien marqués, toutes les tranches granulométriques sont représentées de manière homogène.

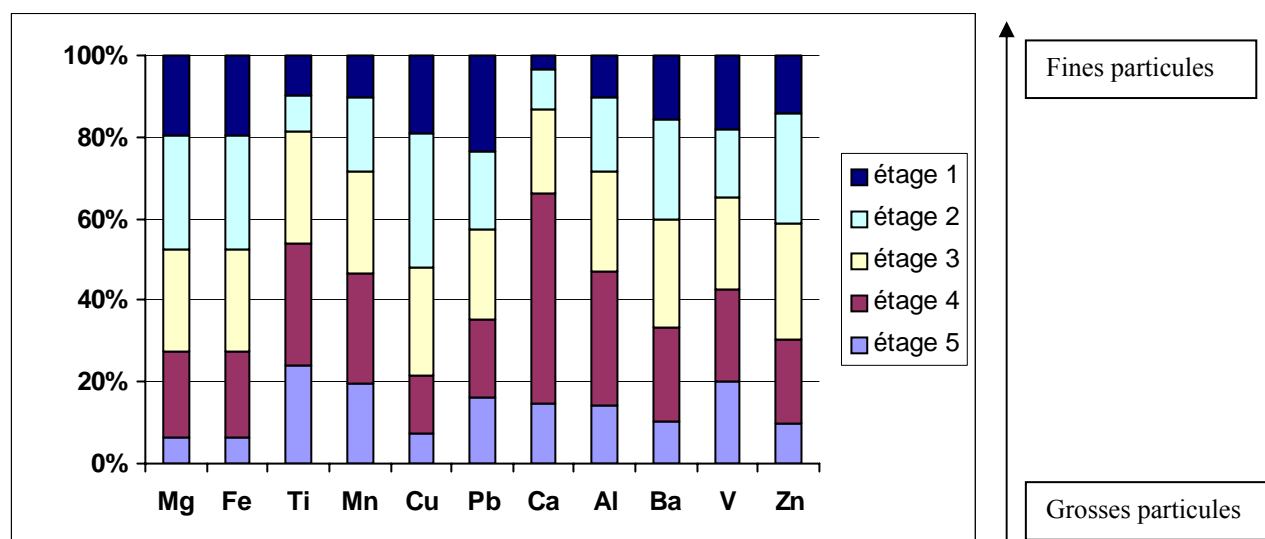


Figure n°V-7 : Pourcentage moyen de la fraction réductible des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules

La fraction résiduelle est inexistante pour le vanadium et le plomb et ne sera donc pas représentée pour ces deux éléments.

Les répartitions granulométriques de la fraction résiduelle de tous les autres éléments étudiés sont bi-modales, comme le montre la figure n°V-8, sauf pour celle du cuivre qui possède un maximum unique dans les très fines particules, dans la tranche 0.95 – 0.5 μm avec 45.3%. Le calcium, le magnésium, le fer, le titane, le manganèse et l'aluminium ont donc un maximum dans la tranche granulométrique comprise entre 7.2 μm et 3.5 μm (avec respectivement 34.9%, 31.4%, 29.8%, 31.9%, 29.7% et 30%) et un maximum secondaire dans la tranche 1.5 – 0.95 μm (avec respectivement 19.3%, 20.8%, 24%, 20.3%, 23.8% et 22.8%). Seul le zinc possède son maximum principal dans la tranche des fines particules (E2 : 34.5%) et son maximum secondaire dans la tranche des particules géante (E4 : 18.4%). Le baryum a une répartition bi-modale en E2 et E4 mais pas de maximum principal ou secondaire les deux se valent (E4 : 24.8% et E2 : 24.6%).

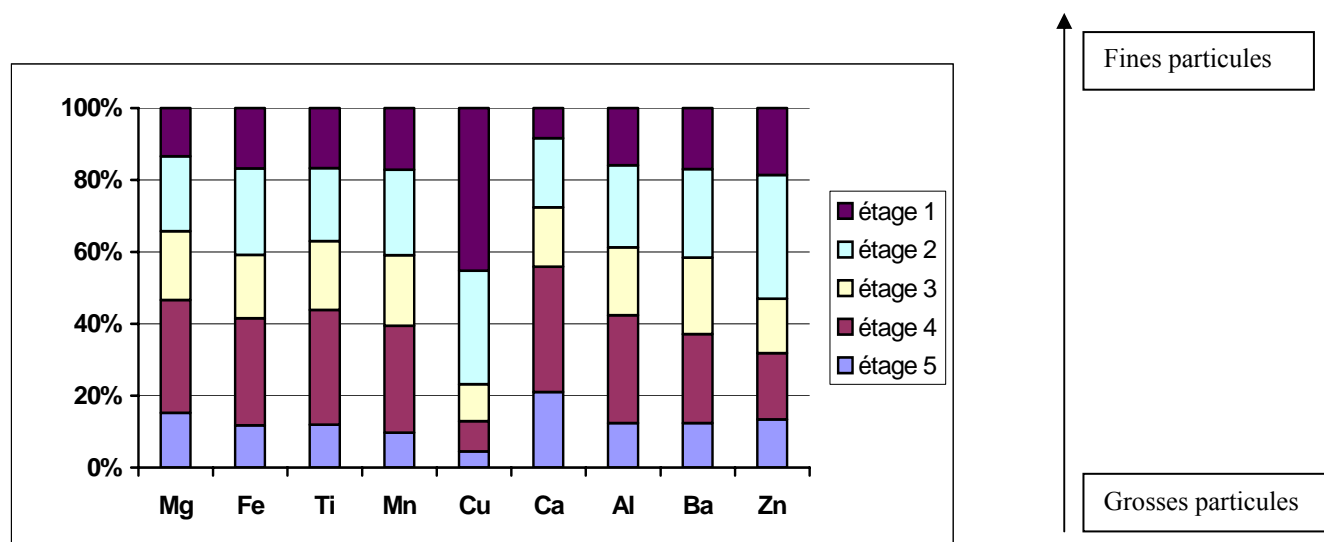


Figure n°V-8 : Pourcentage moyen de la fraction résiduelle des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules

Les répartitions granulométriques des différentes fractions étudiées sont variables d'un élément à l'autre cependant, il est possible de regrouper ces éléments afin de mieux cerner leur comportement :

- le calcium, l'aluminium, le titane et le manganèse sont quelle que soit l'extraction dans les grosses particules ;
- le cuivre et le vanadium sont quelle que soit l'extraction plutôt dans les fines particules ;

- le baryum et le fer possèdent des fractions qui se répartissent de manière équivalente d'une tranche granulométrique à une autre ;
- le zinc, le plomb et le magnésium se répartissent différemment dans les gammes granulométriques selon leur fraction chimique.

II.1.1.3. Mise en relation des résultats à « l'émission » (cendres sous filtre à manche) et des échantillons environnementaux (filtres de l'impacteur en cascade)

La source « d'émission » est caractérisée avec d'un côté, le titane, le fer, l'aluminium, le vanadium et le manganèse sous forme peu mobile (oxydes et réfractaires) et d'un autre côté le magnésium, le cuivre, le zinc, le calcium et le plomb sous forme très soluble (échangeable et carbonates). Le baryum se répartie dans les quatre fractions de manière sensiblement identique.

Les échantillons environnementaux montrent que le calcium, le cuivre, le zinc, le baryum et le vanadium sont des éléments fortement mobilisables alors que le plomb, le manganèse et le magnésium le sont moins car plutôt concentrés dans les oxydes. Le titane, le fer et l'aluminium sont présents au cœur de la particules car ils forment la structure interne de la particule, de ce fait ils sont donc peu ou pas mobilisables.

La mise en relation de l'étude granulométrique et des résultats obtenus pour les cendres et les échantillons environnementaux peut être une source d'informations dans la caractérisation et le repérage des sources en présence. Tout en sachant que l'hypothèse prise au départ que les cendres sous filtre à manche sont représentatives de l'émission peut sembler discutable. A partir de l'étude granulométrique trois groupes d'éléments ont été définis :

- **le premier composé du calcium, de l'aluminium, du titane et du manganèse :** ce sont des éléments qui quelle que soit leur forme chimique, appartiennent aux particules géantes. Ce sont des éléments connus pour être d'origine principalement naturelle. La forme échangeable du calcium présente dans les particules géantes et même de l'aluminium et du manganèse peut correspondre aux sels marins mais aussi à la re-suspension de poussières de sols sains ou contaminés par les cendres de l'incinérateur par exemple. En effet, les cendres sous filtre à manche renferment du calcium, de l'aluminium et du manganèse sous forme échangeable et carbonatée. Les formes carbonatées, réductibles et résiduelles de ces éléments peuvent provenir de re-suspension de poussières de sol mais aussi comme pour la

fraction échangeable des cendres de l'UIOM. Cependant le fait de retrouver ces éléments dans les tranches granulométriques les plus élevées montrent que l'origine est principalement naturelle, terrigène ou marine sans exclure une participation mineure des émissions de l'UIOM.

- **Le deuxième groupe est composé du cuivre et du vanadium** : qui quelle que soit leur forme chimique, sont majoritaires dans les fines particules. Le vanadium majoritairement présent dans la fraction échangeable est certainement issu d'une nouvelle source industrielle ou urbaine difficile à identifier car il en est le seul représentant. En effet, il possède un comportement singulier par rapport aux autres métaux ce qui a déjà été mis en évidence dans l'analyse factorielle, de plus l'utilisation de cette espèce dans la modélisation UNMIX n'a pas donné d'information supplémentaire. La présence de sa fraction réductible dans les fines particules peut révéler la présence de particules provenant de l'UIOM car dans les cendres de l'incinérateur le vanadium est principalement présent dans la fraction réductible.

Le cuivre est principalement présent dans l'environnement sous forme échangeable ou carbonatée. Dans les cendres sous filtre à manche, le cuivre est présent majoritairement sous forme carbonatée car celui-ci s'adsorbe à la surface des particules pré-existantes dans le système d'épuration et est alors particulièrement mobile. De plus ces particules sont composées de fines gouttelettes de lait de chaux. Ceci peut expliquer la présence de la fraction échangeable dans les échantillons environnementaux et notamment dans les particules sub-microniques. Le cuivre se trouve dans l'environnement sous forme d'oxydes et peut se retrouver faisant partie de la structure interne de la particule. Ceci n'est pas incompatible avec les différentes formes du cuivre dans les cendres sous filtre à manche ou les fractions réductible et résiduelle sont représentées. Ainsi, tout laisse à penser que le cuivre a pour origine principale les émissions de l'UIOM de Toulon car la signature chimique du cuivre dans les échantillons environnementaux est proche de celle des cendres sous filtre à manche.

- **Le troisième groupe est composé du baryum, du magnésium, du fer, du zinc et du plomb** : toutes les fractions chimiques de ces éléments ont des distributions granulométriques particulières. Il est difficile d'établir une règle comme dans les groupements précédents c'est pourquoi les éléments seront traités individuellement :

Le magnésium

Cet élément est principalement présent dans l'environnement sous forme d'oxydes et est fortement lié à la structure interne des particules. La plupart de ses fractions chimiques échangeable, carbonatée et résiduelle sont majoritaires dans les grosses particules, ce qui indique une origine principalement naturelle. Sa forme échangeable pouvant être liée aux sels marins solubles et les autres fractions aux apports de particules terrigènes. Seule la fraction réductible est représentée de façon homogène dans toutes les tranches granulométriques. Plusieurs explications peuvent être avancées :

- le magnésium est exclusivement d'origine naturelle et la répartition granulométrique des poussières re-suspendues balaye un large spectre ;
- le magnésium possède une origine anthropique, issue de processus industriels qui entraînent la formation de magnésioférites ou magnétites substituées .

Les cendres sous filtre à manche présente le magnésium à plus de 60% sous forme carbonatées, puis à environ 30% sous forme résiduelle et enfin environ 10% composent la fraction réductible. La signature chimique des cendres et celle des échantillons environnementaux est différente. Cependant, on ne peut exclure un mélange de sources mais dans cette éventualité l'UIOM de Toulon y contribuerait de façon très faible. En conclusion, le magnésium semble principalement être d'origine naturelle quelque soit sa forme chimique.

Le Fer

Cet élément est largement présent dans l'environnement sous forme réfractaire car il est fortement lié à la structure interne de la particule et sous forme d'oxydes de fer. Le fait de trouver les fractions chimiques réparties de façon homogène dans les fines et grosses particules ne permet pas de signer la source d'émission principale, cela peut être de la re-suspension de sol contaminé ou non, des émissions industrielles. En effet, les cendres sous filtre à manche de l'incinérateur de Toulon possèdent la même répartition du fer dans les différentes fractions avec plus de 80% de fer sous forme résiduelle, 15% sous forme d'oxydes et 5% sous forme carbonatée. Pour cet élément, nous sommes certainement en présence d'un mélange de sources mais rien ne permet de conclure, nous sommes aux limites de la méthode. Seule une identification visuelle au microscope électronique à balayage pourrait nous permettre de différencier les particules provenant d'un processus de combustion (sphérules de fer) de celles venant de la re-suspension de sol (forme angulaire non régulière).

Le baryum

Cet élément est répartie de manière homogène dans toutes les fractions chimiques étudiées dans l'environnement et les cendres sous filtre à manche. Ses fractions chimiques se distribuent de manière équivalente d'une tranche granulométrique à une autre. Il est donc difficile d'avancer une origine potentielle pour cet élément.

Le zinc et le Plomb

Dans l'environnement, le zinc est présent majoritairement sous forme carbonatée (environ 30% du zinc en moyenne), les autres fractions comptent entre 20 et 25% du zinc. Dans les cendres sous filtre à manche, le zinc est pour environ 60% sous forme carbonatée. Ainsi, le zinc s'adsorbe à la surface des particules de chaux dans le processus d'incinération. Le fait de retrouver les différentes fractions chimiques du zinc principalement dans les particules fines sauf pour les formes réductibles où la répartition est plutôt homogène d'une tranche granulométrique à une autre montre que le zinc est plutôt d'origine anthropique. Dans l'environnement, le zinc se retrouve sous les différentes formes dans des proportions pratiquement semblables, ce qui laisse à penser que l'UIOM n'est pas la source unique de zinc. De plus, le fait d'avoir une répartition des fractions carbonatée et réductible du zinc dans les grosses et les fines particules renforce cette hypothèse. Nous pouvons être en présence d'un mélange de plusieurs sources anthropiques distinctes mais également d'un mélange dû à un apport direct des particules de l'incinérateur avec un apport indirect venant de re-suspension de sols contaminés par des particules de l'UIOM (comme ce qui a pu être mis en évidence dans le chapitre précédent, avec la présence de la source mixte). Il est donc possible de conclure à une influence importante de l'UIOM de Toulon dans la présence de zinc dans l'environnement.

Le plomb possède le même comportement que le zinc ainsi nous pouvons penser que même si l'UIOM de Toulon n'est pas l'unique source de plomb et de zinc dans l'air ambiant dans la zone d'étude elle en est certainement la principale.

En conclusion, il a été possible de définir l'origine principalement naturelle des sources de calcium, d'aluminium, de titane et de manganèse : re-suspension de sols, aérosols marins. Cependant, une petite contribution de l'UIOM de Toulon peut être envisagée pour le calcium,

l'aluminium et le manganèse. Le potentiel toxique de ces éléments est limité par la faible mobilité qu'ils possèdent dans l'environnement.

Le vanadium est issu d'une source nouvelle industrielle ou urbaine avec une contribution éventuelle de l'UIOM de Toulon pour les composés de vanadium présents dans la fraction réductible. De plus cette source possède un potentiel toxique important car le vanadium associé à ces émissions est présent sous forme échangeable donc facilement mobilisable.

Rien n'a pu être conclu en terme de source pour le fer et le baryum.

Les meilleurs traceurs des émissions de l'UIOM reste le zinc, le cuivre et le plomb. Cette source UIOM possède, par le caractère très mobile du zinc et du cuivre, un potentiel toxique très important.

La spéciation chimique a donc permis de caractériser au mieux la source d'émission et de comprendre ce qui se passe dans l'air ambiant. La spéciation physique, nous permettra d'affirmer ou d'infirmer certaines de nos hypothèses et peut être d'aller plus loin dans nos conclusions.

II.1.2. Résultats EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

II.1.2.1. Analyses des spectres d'absorption du plomb

II.1.2.1.1. Analyse de la partie XANES du spectre d'absorption

Seuil LIII de Pb

La figure n°V-9 présente les seuils normalisés de différents échantillons et de quelques références minérales. Cette partie du spectre (XANES) est très sensible à la structure et la symétrie de la première sphère de coordination du plomb ainsi qu'à son degré d'oxydation. La comparaison des spectres des filtres avec ceux de composés de référence, c'est à dire pour lesquels le degré d'oxydation ainsi que la nature et la structure de la première sphère de coordination sont connus, est primordiale et permet donc de déterminer dans quelle symétrie se trouve l'élément étudié.

Sur la figure n°V-9 des différences de forme ainsi que des différences de position du maximum d'absorption (raie blanche) sont à noter en fonction de la spéciation du plomb. Par exemple, la position en énergie de la raie blanche apparaît à plus haute énergie pour FAM2,

Massicot, Ca_2PbO_4 , Pb en solution que pour Pb-SO_4 , Pb-jarosite (plombo-sulfate de fer), PbCl_2 . Dans le cas des filtres, la position du seuil apparaît plutôt à basse énergie. Afin de mieux mettre en évidence ces différences, la dérivée première des seuils est présentée sur la figure n°V-10.

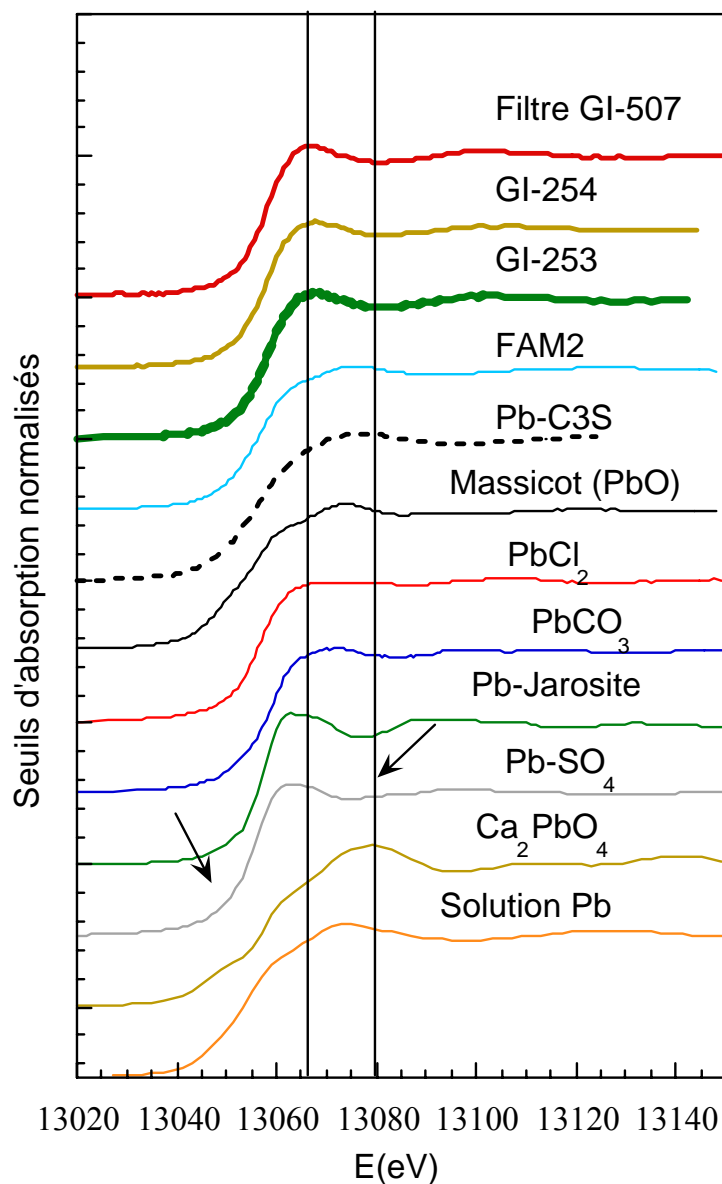


Figure n°V-9: Seuils normalisés des filtres ainsi que de composés de référence

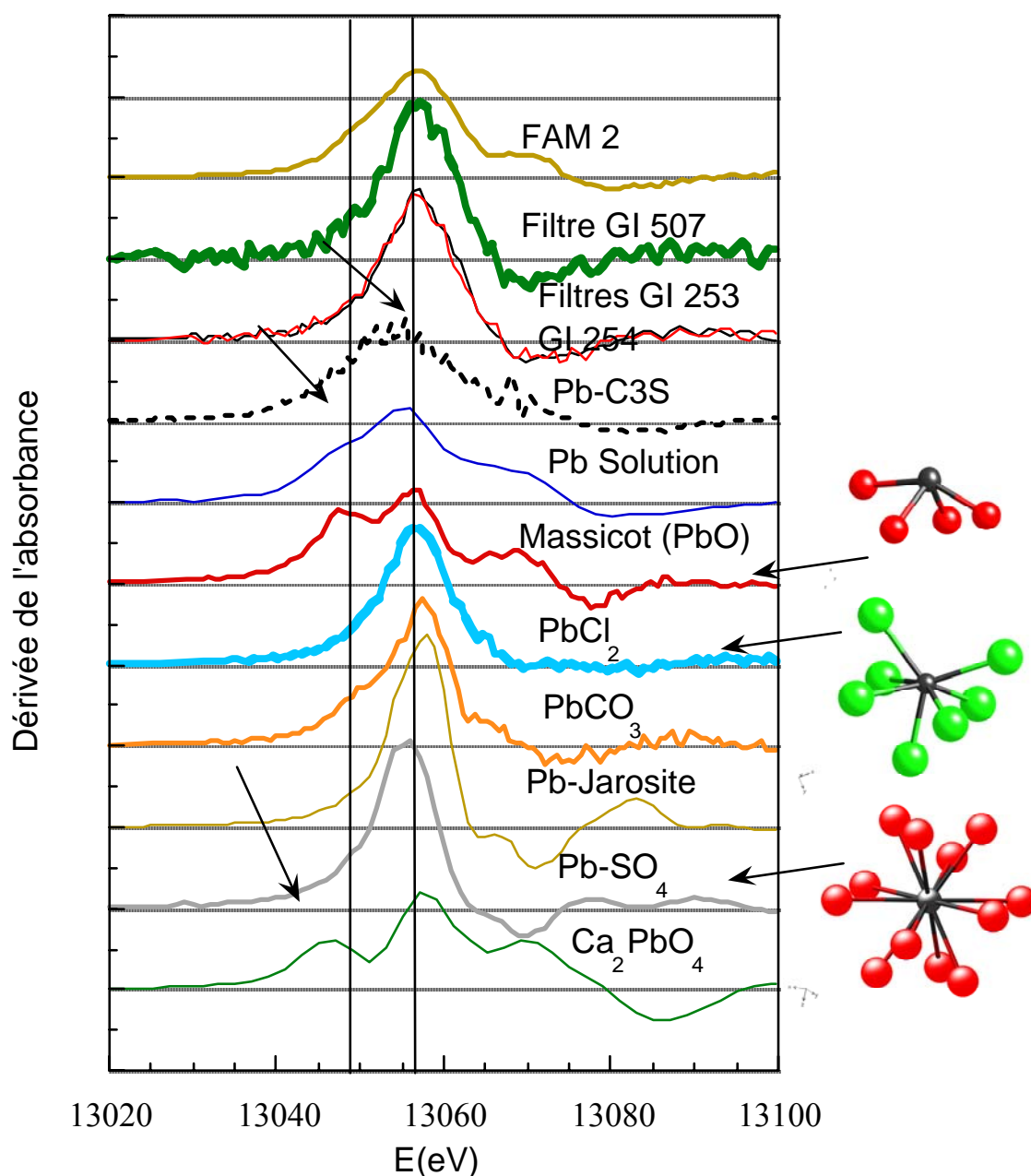


Figure n°V-10 : Dérivée des seuils normalisés des filtres ainsi que de composés de référence

En comparant les spectres dérivés des composés de référence, deux types de spectres peuvent être mis en évidence. Tout d'abord des spectres présentant un pic principal intense et de faible largeur dont le maximum se situe entre 13056 et 13060 eV ($PbCl_2$, $PbCO_3$, Pb-jarosite, $PbSO_4$). Pour tous ces échantillons (c'est le cas aussi de $PbNO_3$), les atomes composant la première sphère de coordination se répartissent de manière isotrope autour de l'atome de plomb. Pour la deuxième série de spectres, il existe un dédoublement de ce pic (Massicot, Pb en solution ($=PbOH_3^-$)) avec présence d'un pré-pic ou épaulement vers 13047-

13050 eV. Pour ces échantillons tel que FAM2, les atomes de la première sphère de coordination se répartissent de façon pyramidale, le plomb étant à un des sommets de la pyramide.

Les filtres GI0253 et GI0254 possèdent des spectres très similaires entre eux. Ils possèdent un pic relativement intense et pas d'épaule marqué vers 13050 eV. Il en est de même pour le filtre GI0507. Ces caractéristiques sont à rapprocher des spectres de PbCl_2 , PbCO_3 et PbSO_4 . Le plomb semble se trouver plutôt en symétrie « centrale ».

En ce qui concerne l'échantillon de cendres sous filtre à manche FAM2, la comparaison du spectre de FAM 2 avec des spectres de composés de référence indique que l'échantillon présente de grandes similitudes avec l'espèce $\text{Pb-C}_3\text{S}$ (Pb , 3CaO , SiO_2). Il s'agit du plomb entouré de sa sphère d'hydratation associé à du calcium et du silicium dans sa deuxième sphère de coordination.

Ces considérations sur la symétrie et la comparaison des spectres des échantillons avec ceux de composés de référence est primordiale car d'une part, la structure formée par les atomes de la première sphère de coordination change très fortement en fonction des espèces de plomb et d'autre part grâce à cette comparaison faite à partir de l'analyse du XANES, il est possible d'éliminer des formes chimiques de plomb.

Dans le cas des filtres environnementaux, le plomb se trouvant plutôt dans un site à symétrie « centrale », il est d'ores et déjà possible d'éliminer des formes chimiques telles que PbO , Pb co-précipité à des oxyhydroxydes de fer. Par contre le plomb contenu dans les cendres sous filtre à manche se trouve plutôt dans une symétrie pyramidale où il se place au sommet. Il semblerait que le plomb contenu dans FAM2 ait une structure similaire à $\text{Pb-C}_3\text{S}$, composé anhydre formé à haute température (800°C) et se trouvant dans les ciments. Dans ce type de composé, le plomb est chimisorbé sur un cristal silicaté calcique avec des liaisons Pb-O à 2.16, 2.3, 3Å et des liaisons Pb-Si à 3.9 Å et Pb-Ca à 3.9, 4.6, 5 Å .

L'analyse de la partie EXAFS nous permettra d'aller plus loin dans la détermination de la spéciation du plomb.

II.1.2.1.2. Analyse de la partie EXAFS

Si la zone XANES est sensible au degré d'oxydation et à la symétrie du site cristallographique du plomb, la partie EXAFS rend compte de la nature, du nombre et de la distance des atomes entourant le plomb et cela jusqu'à environ 5 Å . L'amplitude et la fréquence des oscillations des spectres EXAFS sont directement influencées par

l'environnement atomique du plomb. La comparaison de spectres EXAFS avec des spectres de référence permet donc d'éliminer des formes chimiques lorsque les spectres EXAFS sont très différents (Cf. figure n°V-11).

Il faut tout d'abord noter que les spectres des filtres restent très bruités. Cette qualité médiocre des spectres est à relier à la faible quantité de matière présente sur les filtres et aussi la faible teneur en plomb. A notre connaissance ce type de mesure n'a jamais été effectué dans le passé. Ce résultat, même s'il n'est pas tout à fait satisfaisant, ne peut être obtenu que sur un synchrotron de troisième génération. A l'heure actuelle il semble difficile d'améliorer la qualité des spectres EXAFS, sauf par un échantillonnage plus adapté en terme de quantité de matière.

Les formes des spectres des trois filtres sont assez similaires et peuvent être comparées aux spectres des composés de référence de 2 à 5-6 Å⁻¹ (Cf. figure n°V-11). Si l'on compare la phase des spectres, il apparaît clairement que l'oscillation entre 3 et 4 Å⁻¹ est positive pour nos trois filtres et négative pour la majorité des spectres des composés de référence. Cette différence majeure indique que le plomb présent dans les filtres ne se trouve pas sous forme de PbO, PbSiO₃, Pb au sein d'un silicate de plomb, Pb co-précipité avec du fer. Les spectres présentant le plus de similitude avec les filtres sont ceux de PbSO₄, PbNO₃, PbCO₃ et PbCl₂. En effectuant une transformée de Fourier il est possible d'aller un peu plus loin dans la comparaison (Cf. figure n°V-12).

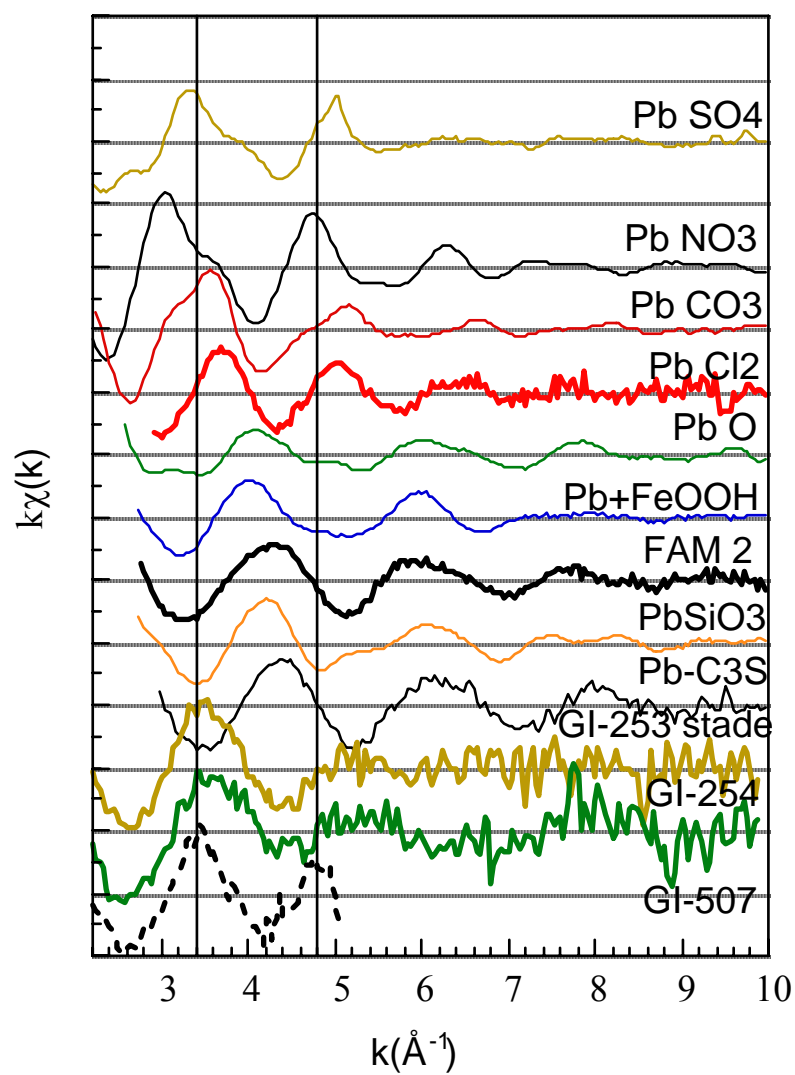


Figure n°V-11: Spectre EXAFS des filtres comparés à ceux de composés de référence

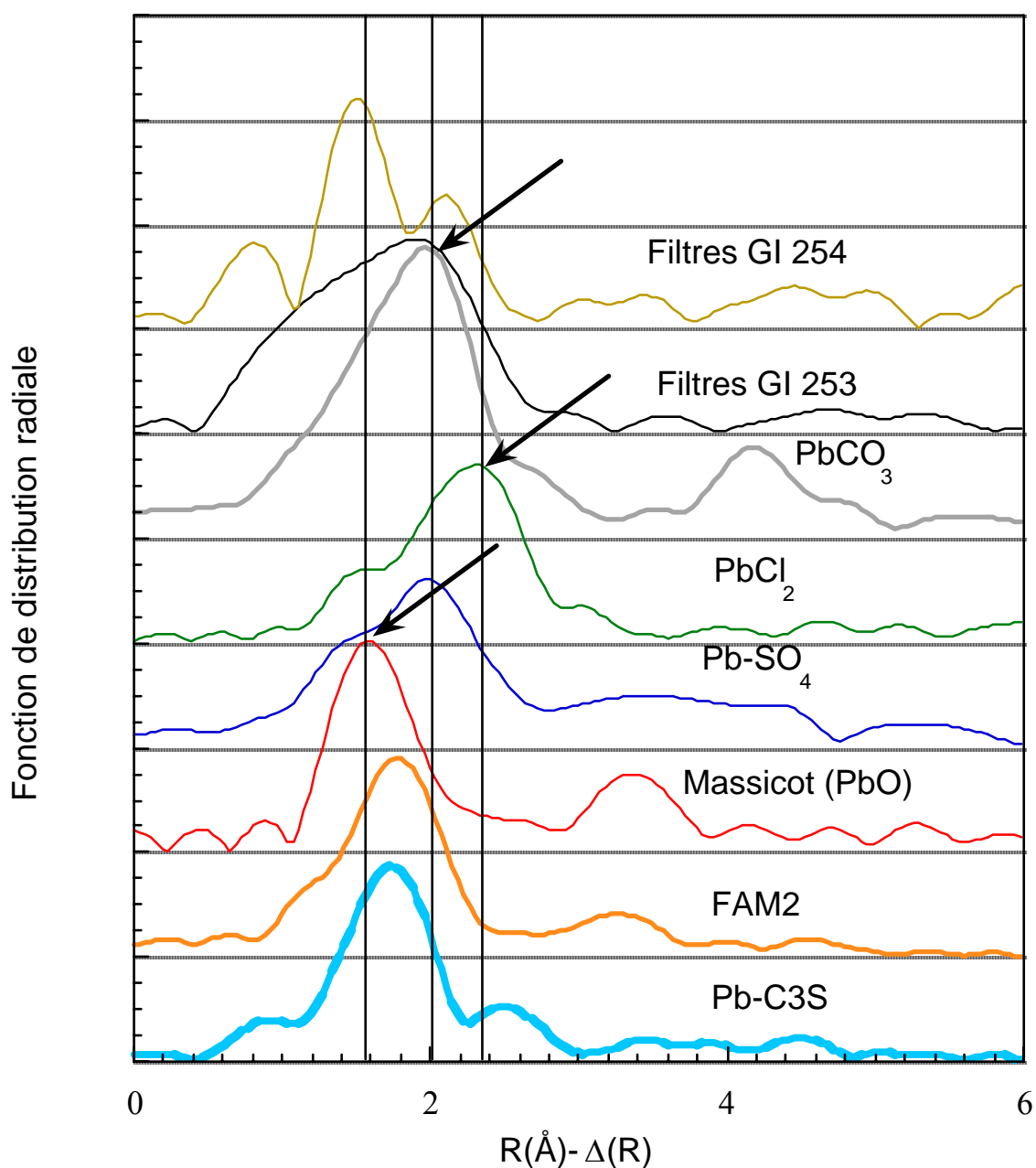


Figure n°V-12 : Transformée de Fourier du spectre du spectre EXAFS du plomb et des composés de référence

La figure n°V-12 montre que la position du pic principal présent entre 1 et 2,5 Å (distance non corrigée du déphasage et sous-estimée de 0,3-0,5 Å) pour les filtres GI0254 et GI0253 varie. Dans le cas du filtre GI0254, 2 pics un à 1,6 et 2,1 Å et pour filtre GI0253, un pic à 2 et un épaulement vers 1,5 Å. Ces différences indiquent que la première sphère de coordination des deux échantillons présente des modifications. Le pic à courte distance se situe à la même position que le pic de PbO. Ceci indique qu'une partie du plomb au sein des échantillons possède des atomes d'oxygène à une distance similaire de celle dans PbO (env.

2.2 Å distance réelle). Le deuxième pic se trouve à la même distance que le pic principal de PbCO_3 et PbSO_4 . Ceci indique donc que le plomb peut se trouver en partie sous cette forme dans les filtres. En revanche il n'existe pas de similitude avec PbCl_2 : on peut l'éliminer.

En ce qui concerne les cendres sous filtre à manche, la comparaison des spectres EXAFS de notre échantillon à celui du PbC_3S montre un léger déphasage dû à une variation des distances inter-atomiques d'une espèce à l'autre. Le signal EXAFS relativement bruité ne permet pas de décrire l'environnement atomique du plomb au-delà de 6 ou 7 Å. La transformée de Fourier présentée par la figure n°V-12 montre que les premiers voisins du plomb sont situés à une distance de 2.30 Å environ (1.9 ± 0.4 dû à un déphasage dans la TF). En symétrie centrale, les premiers atomes voisins sont à environ 1.7 Å (distance non corrigée du déphasage) du plomb alors qu'en symétrie pyramidale la distance est supérieure, ceci confirme la structure pyramidale supposée du plomb dans FAM 2.

En conclusion, même si les spectres sont bruités et qu'il est impossible de déterminer avec certitude la spéciation de plomb au sein des filtres, il est possible d'éliminer de nombreuses formes. Dans le cas des échantillons environnementaux, le plomb en symétrie centrale possède un environnement atomique, jusqu'à 5 Å, proche de PbCO_3 ou de PbSO_4 . Le fait qu'il n'existe pas ou peu de pic de forte amplitude dans la zone au-delà de 2,2 Å, indique que le plomb ne se trouve pas impliqué dans des structures bien cristallisées ou ordonnées. Il ne s'agit donc pas de PbCO_3 et de PbSO_4 bien cristallisés. De plus, une partie du plomb possède des atomes d'oxygènes à courte distance mais la structure à plus grande distance est différente de PbO .

Dans le cas des cendres sous filtre à manche, le plomb se trouve en symétrie pyramidale. Il existe une forte analogie entre la forme du plomb dans nos échantillons et celle du plomb dans un composé de PbC_3S . De plus, il ne se trouve pas dans une structure bien cristallisée. Le plomb semble être adsorbé à la surface d'un composé de C_3S , élément présent dans les ciments.

Tous ces résultats sur la symétrie du plomb et sur les ressemblances des spectres avec des composés de référence montre que nous avons à faire à des mélanges de compositions différentes dans les particules atmosphériques et les cendres sous filtre à manche. Par contre, le plomb se trouve associé à des structures mal cristallisées que ce soit dans les cendres ou les particules atmosphériques et il semblerait qu'il soit majoritairement adsorbé à la surface des composés présents dans chacun des échantillons. La présence, dans les particules

atmosphériques, d'une faible proportion de plomb associé à des atomes d'oxygènes à courte distance mais n'ayant pas la structure de PbO laisse envisager la présence d'atomes plus légers tels que Ca, Al, Si dans la deuxième sphère de coordination, ce qui s'apparente à la structure de Pb-C3S. Mais seule une modélisation des différents spectres pourrait nous renseigner davantage.

II.1.2.2. Analyses du spectre d'absorption du zinc

II.1.2.2.1. Analyse de la partie XANES du spectre d'absorption

XAS eu seuil K de Zn

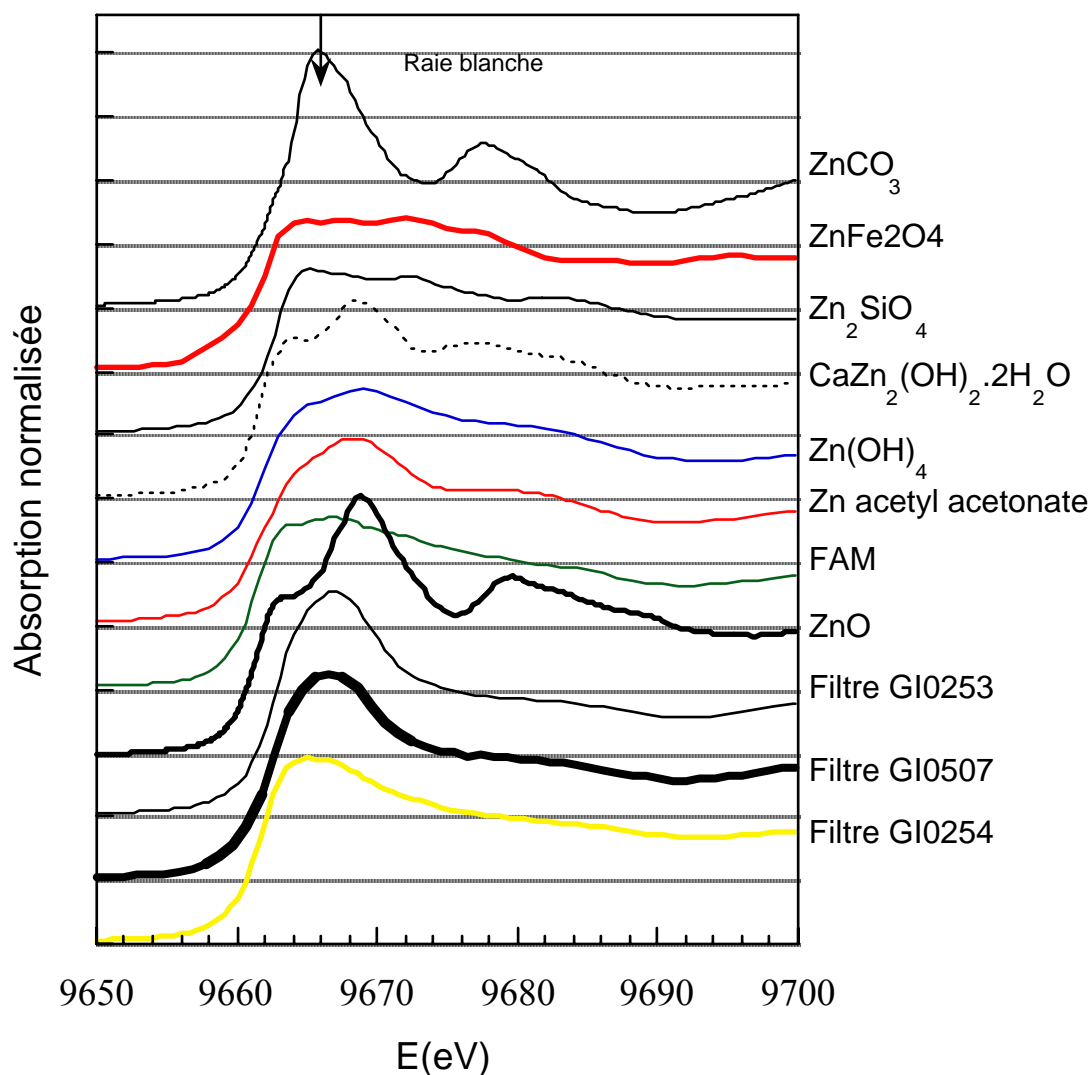


Figure n°V-13 : Seuils normalisés du zinc des filtres ainsi que de composés de référence.

Dans le cas du zinc (Cf. figure n°V-13), la structure de la partie XANES donne aussi des indications sur la spéciation. Le zinc existe dans deux symétries : octaédrique et tétraédrique. Les spectres des échantillons de zinc octaédrique présentent une raie blanche très intense (cas de ZnCO_3), comme le montre la figure n°V-13. Les raies blanches des échantillons de filtres sont assez intenses, ce qui permet de dire que zinc au sein des filtres ne se présente pas majoritairement sous forme d'oxyde, de ferrite d'hydroxyzincate de calcium pour lesquels le zinc est sous forme tétraédrique. Ce n'est pas le cas de FAM2 dont le spectre de la région XANES montre la faible intensité de la raie blanche ce qui indique que le zinc est dans structure tétraédrique. La comparaison entre la région XANES de FAM2 et d'espèce de référence (Cf. figure n°V-14) montre que le zinc dans FAM2 présente une spéciation relativement proche de l'espèce ZnCSH (silicate de calcium, dit alite, composé présent dans les ciments), où le zinc entouré de sa sphère d'hydratation est associé à un Ca en présence d'un Si.

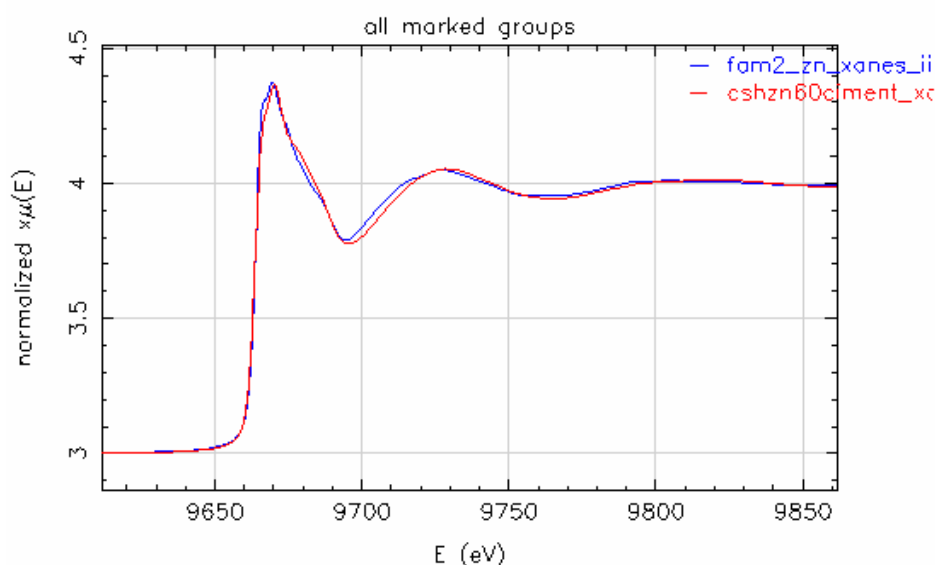


Figure n°V-14 : Comparaison XANES FAM2 et de ZnCSH

II.1.2.2.2. Analyse de la partie EXAFS

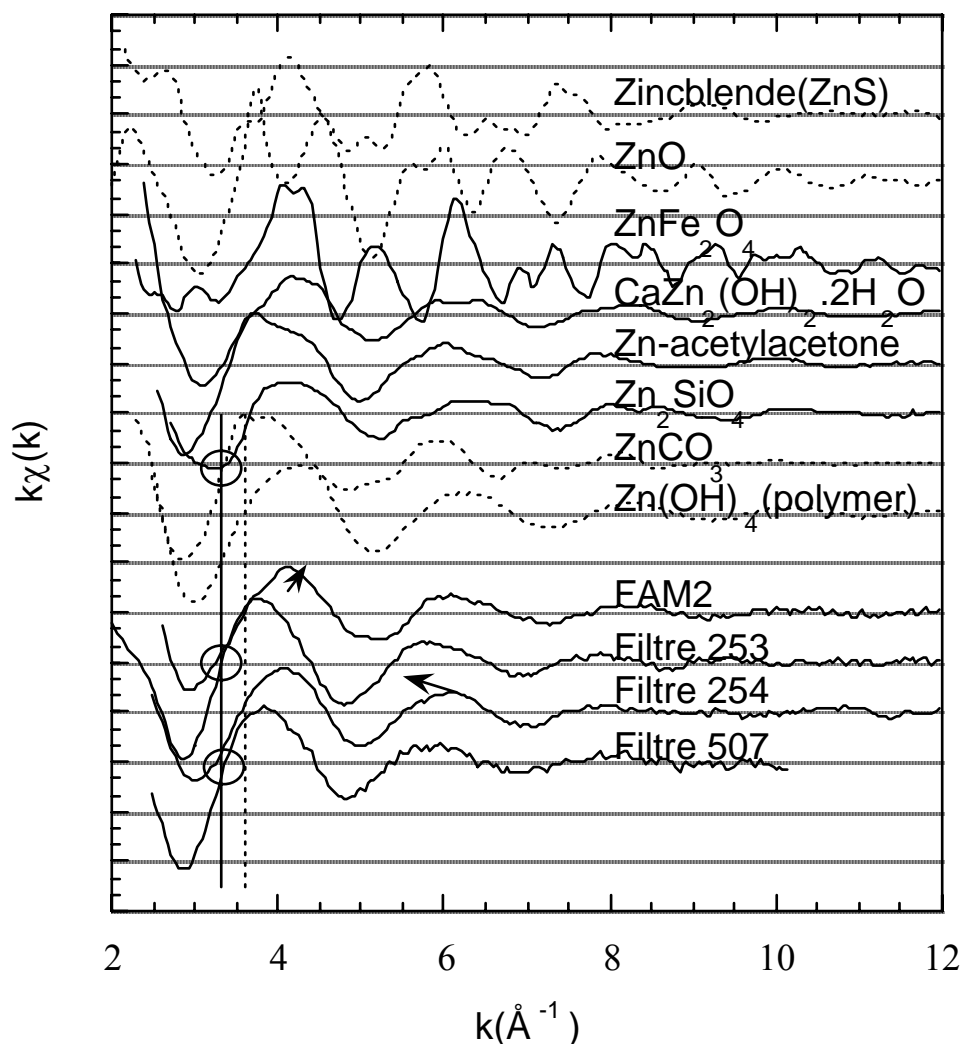


Figure n°V-15 : Spectre EXAFS du Zn dans les échantillons et les composés de référence

D'après la figure n°V-15, la forme des trois spectres des filtres est assez similaire. Il s'agit d'une fonction sinusoidale décroissante. Cette forme est assez similaire de Zn_2SiO_4 , ZnCO_3 , ZnOH_4 et est différente des cristaux de ZnO , ferrite... Il existe néanmoins un décalage vers 3.4-3.6 \AA^{-1} entre les spectres des filtres GI0253, GI0507 et le spectre du filtre GI0254. Ces différences peuvent être visualisées sur la fonction de distribution radiale. On constate clairement sur la figure n°V-16 que les fonctions de distribution radiale des trois filtres présentent un pic intense centré vers 1.4-1.6 \AA (distance non corrigée du terme de déphasage) qui correspond aux atomes présents dans la première sphère de coordination de zinc. En revanche il n'existe pas de pic, ou du moins l'intensité des pics présents à plus grande distance est très faible.

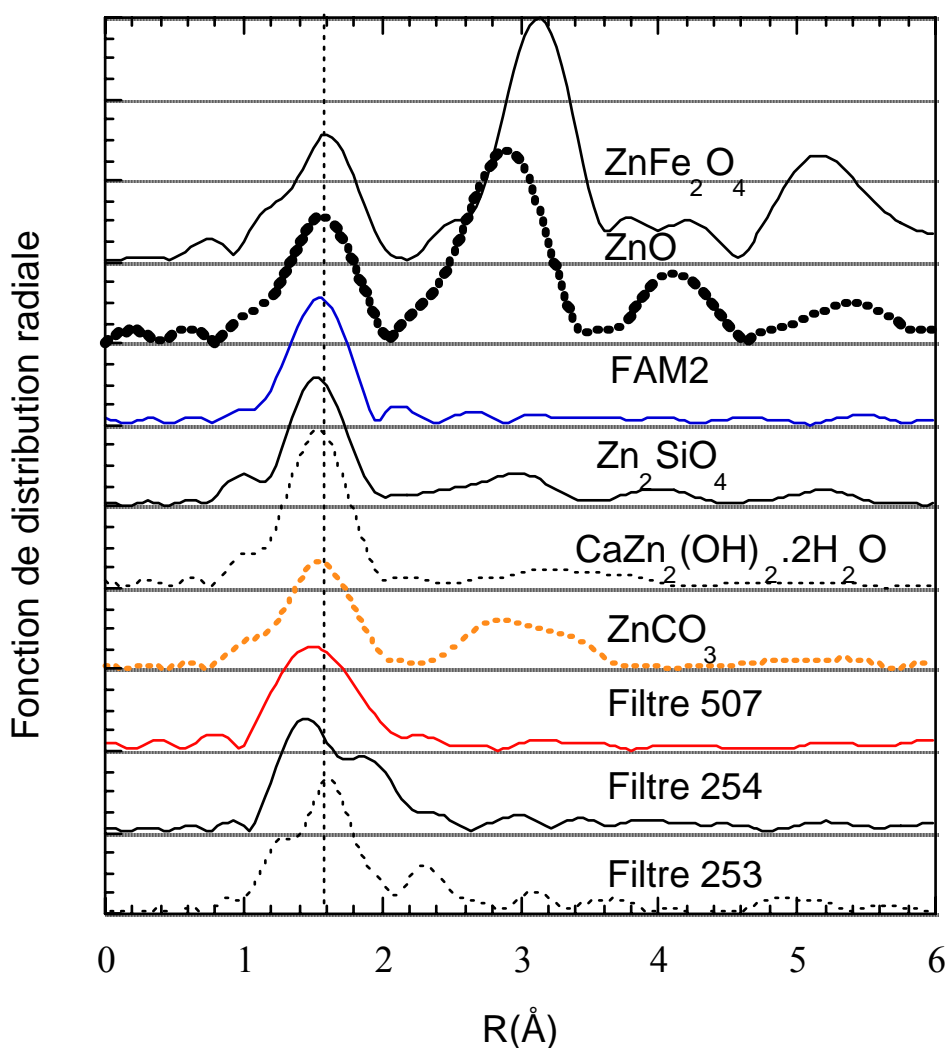


Figure n°V-16 : Transformée de Fourier des échantillons et des composés de référence pour le zinc.

Cela signifie que Zn n'est pas impliqué dans des structures bien cristallisées comme ZnO, ou ZnFe_2O_4 ni ZnCO_3 . En revanche le zinc pourrait être adsorbé sur des phases minérales (lorsqu'un tétraèdre de zinc est adsorbé à FeOOH par exemple, il n'existe qu'un atome de Fe dans la deuxième sphère de coordination. Comme la hauteur des pics est proportionnelle au nombre d'atomes, l'adsorption conduit à des intensités de pic assez faibles). Il pourrait être présent dans des structures pour lesquelles les seconds voisins sont des atomes légers (Si, Al, Ca). En effet la hauteur des pics est aussi proportionnelle au numéro atomique des atomes. On voit que dans le cas de Zn_2SiO_4 et $\text{CaZn}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les pics de 2.2 à 4 Å sont assez faibles en intensité.

En ce qui concerne le zinc présent dans les cendres sous filtres à manche, le signal EXAFS confirme l'observation faite lors de l'examen du XANES comme le montre la figure

n°V-17. Les deux spectres des cendres et de ZnCSH sont similaires et ne présentent pas de déphasage important, les légers décalages existant pouvant être dus à la mauvaise cristallisation de l'échantillon.

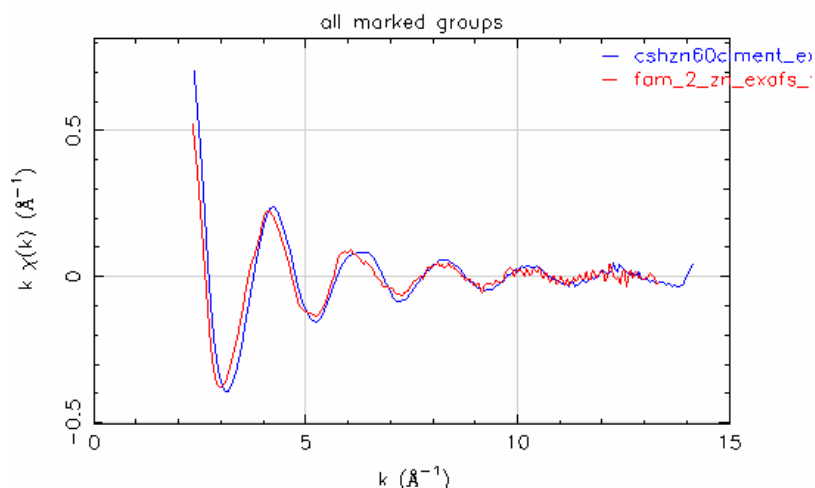


Figure n°V-17 : Comparaison des spectre EXAFS du zinc dans les cendres sous filtre à manche et dans ZnCSH

La transformée de Fourier qui a l'avantage de donner la position en distance réelle relative montre la présence d'atomes voisins à 1.95 Å (terme de déphasage pris en compte) pour les deux spectres (Cf. figure n°V-18).

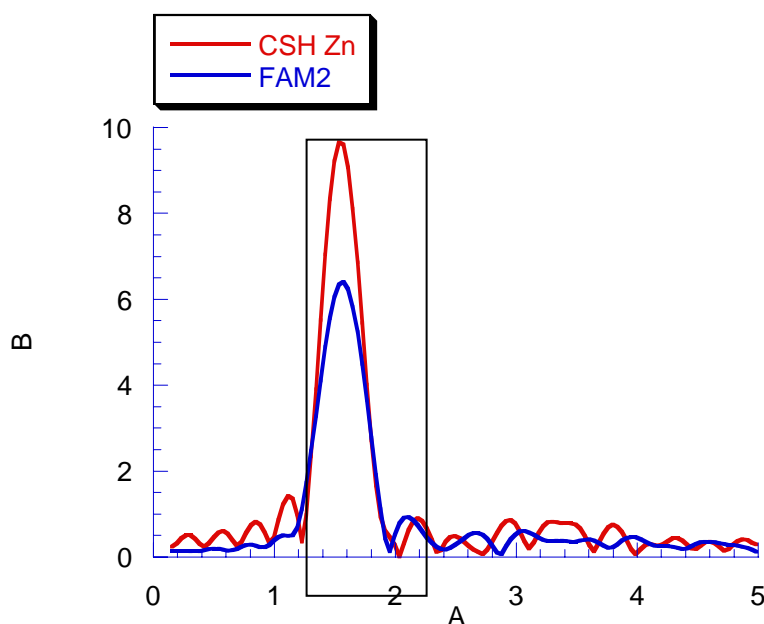


Figure n°V-18 : Comparaison de la transformée de Fourier du spectre EXAFs du zinc dans les cendres et dans ZnCSH

La transformée inverse de ce premier pic présente un amortissement très rapide de l'onde, caractéristique d'un atome léger tel que l'oxygène, comme le montre la figure n°V-19.

Ainsi, il est possible d'affirmer que les premiers atomes voisins du zinc dans FAM2 sont des oxygènes distants de 1.95 Å, tout comme dans l'espèce référencée. Au-delà de 2.5 Å, le spectre devient bruité, et il est difficile de bien distinguer les pics relatifs aux atomes et ceux relatifs au bruit.

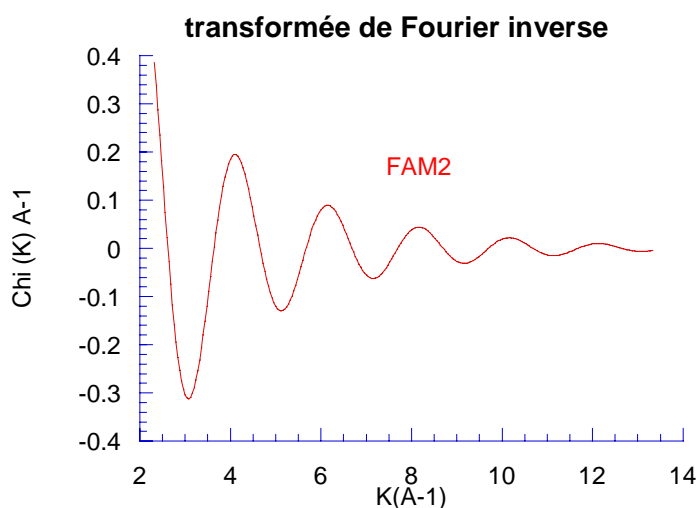


Figure n°V-19 : Transformée de Fourier inverse de FAM2 pour le zinc

En conclusion, le zinc dans les échantillons environnementaux présente un mélange de formes octaédrique et tétraédrique. Comme le plomb, il ne se trouve pas dans des structures bien cristallisées. Les composés ayant des spectres les plus proches de ceux du zinc sont ceux de Zn_2SiO_4 et $\text{CaZn}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on retrouve donc le zinc dans un environnement où les atomes tels que le calcium, le silicium et l'aluminium peuvent être présents.

Dans les cendres sous filtre à manche, le zinc possède un environnement atomique très similaire à ZnCSH composé présent dans les ciments qui ne possède donc pas de structure cristalline bien défini et qui est formé par des atomes de zinc entouré de calcium et de silicium. En comparant les résultats des filtres de l'impacteur en cascade et ceux des cendres sous filtre à manche on constate qu'un lien entre l'émission et l'air ambiant existe. De plus, le fait que les seconds pics soient de faible intensité indique que le zinc n'est pas impliqué dans des structures de forte énergie et qu'il est certainement assez « accessible » ou lixiviable.

II.1.3. Liens entre les différentes méthodes de spéciation

Un des premiers résultat du traitement des spectres EXAFS est que le plomb et le zinc se trouvent tous deux dans des structures mal cristallisées. Ceci peut être dû à la qualité des

particules plutôt constituées de matériaux amorphes, mal cristallisés lors des processus de combustion et de refroidissement. Cela confirme une origine industrielle des particules constituées de plomb et de zinc et notamment celle de l'UIOM même si les spectres observés pour l'échantillon de cendres sous filtre à manche sont différents de ceux des échantillons environnementaux en ce qui concerne le plomb. L'hypothèse prise au départ que les cendres sous filtres à manche constituent une bonne approximation des particules émises par la cheminée de l'UIOM de Toulon, semble un peu rapide en terme de granulométrie, de composition chimique, de processus physiques et chimiques ayant lieu avant et après le filtre à manche mais réaliste. De plus, le fait de trouver le zinc dans des environnements atomiques semblables dans les cendres et les particules atmosphériques indique que cette hypothèse est envisageable tout en sachant que des différences importantes peuvent exister et que seuls des échantillons collectés à différentes hauteurs dans la cheminée pourraient effacer les doutes.

Dans les cendres de filtre à manche, le plomb se trouve dans une structure semblable à PbC_3S , c'est à dire du plomb entouré de sa sphère d'hydratation avec des atomes de calcium et de silicium dans la seconde sphère de coordination. Il semblerait que le plomb soit adsorbé à la surface de ce composé constituant des ciments. On est donc en présence d'un atome de plomb entouré de sa sphère d'hydratation et qui possède des atomes de calcium et de silicium dans la seconde sphère de coordination. Ceci est en accord avec les résultats des extractions séquentielles qui montrent que le plomb se trouve principalement sous forme échangeable donc facilement mobilisable. Le zinc, quant à lui, possède un spectre très proche de ZnCSH qui correspond à un silicate de calcium, l'alite présent également dans les ciments. Le zinc est alors dans la structure de ce composé. Les résultats des extractions séquentielles montrent que le zinc est plutôt lié à la fraction carbonatée qu'échangeable. Ceci signifie qu'une solution légèrement acide est nécessaire pour le mobiliser et implique que le zinc ne se trouve pas adsorbé à la surface du silicate de calcium comme le plomb mais fait partie de la structure de l'agglomérat formé par ce type de composé. Ce résultat est en accord avec ceux de la XAS.

Bien qu'il s'agisse d'une première approche de la spectrométrie d'absorption des rayons X sur des particules atmosphériques, les résultats sont encourageants. En effet, il a été possible de définir l'environnement atomique proche et la structure cristallographique du plomb et du zinc. De plus, bien que la spéciation chimique apporte une information sur la mobilité des éléments et la spectrométrie XAS sur la structure cristalline de l'élément visé et sur son environnement atomique, il semble y avoir une cohérence et une complémentarité entre les résultats trouvés ces deux méthodes.

Pour connaître la spéciation exacte du plomb et du zinc dans nos échantillons, il est primordial de passer à la phase modélisation des spectres, ce qui n'a pu être fait pendant cette étude. Il semble que cela soit possible pour le zinc ; par contre le spectre du plomb est très bruité et la modélisation paraît quelque peu compromise. Cette mauvaise qualité du signal est due à une faible quantité de matière. Pour améliorer le signal il faudrait faire des prélèvements adaptés à l'utilisation de la méthode dont la principale contrainte est la quantité de matière car le support de filtration n'a posé aucun problème particulier.

II.2. Résultats des signatures isotopiques du plomb

Le tableau qui suit présente les rapports isotopiques de plomb en Europe et dans le monde déterminés sur des cendres d'incinérateurs d'ordures ménagères.

Tableau n°V-8 : compositions isotopiques de cendres d'usine d'incinération d'ordures ménagères en France et à l'étranger

$^{208}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}/^{207}\text{Pb}$	Lieux	Référence
2,1112	1,1544	UIOM Toulon	Cette étude
2,1110	1,1532	UIOM Toulon	Cette étude
2,1093	1,1503	Zürich	(Hansmann et Koppel, 2000)
2,1066	1,1519	Zürich	
2,1056	1,1526	Zürich	
2,1104	1,1496	Hinwil	
2,1072	1,1516	Hinwil	
2,1090	1,1540	UIOM Dunkerque	(Deboudt et al., 1999)
2,1133	1,1568	Japon	(Sakata et al., 2000)
2,1236	1,1427	Sète	(Monna et al., 1997)
2,1183	1,1501	Sète	
2,1143	1,1504	Sète	
2,107	1,1547	Sète	

Les rapports isotopiques des cendres d'UIOM évoluent entre $1.1427 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.1568$ et $2.0967 < ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 2.1236$, ceux des cendres de l'UIOM de Toulon sont en accords avec les résultats trouvés pour l'ensemble des cendres européennes et japonaises. Une

première constatation peut être faite à partir du zoom (Cf. figure n°V-21) réalisé sur la figure n°V-20 : les signatures des cendres d'UIOM forment un pôle peu étendu par rapport aux autres pôles représentés sur la figure n°V-20. Ceci apparaît surprenant sachant la variabilité de la composition des déchets incinérés dans les UIOM et les différents modes de consommation et donc les types de déchets pouvant exister entre les populations du Sud, du Nord de la France, de la Suisse et du Japon.

Si l'on compare ces rapports isotopiques à ceux des carburants, des aérosols urbains, des industries et des sédiments pré-holocènes, on remarque que le pôle UIOM se distingue des autres types d'échantillons. Il semblerait que les cendres des UIOM aient une signature appartenant plutôt au pôle industriel qu'urbain à cause de l'orientation des points. Cependant, cette signature se trouve à l'intersection des droites de mélanges des aérosols industriels et des signatures de sédiments pré-holocènes/carburants. Le fait que le pôle cendres UIOM soit très proche du pôle aérosols urbains complique la reconnaissance systématique des signatures de plomb. La seule connaissance de la signature isotopique du plomb ne suffira pas à déterminer la source d'émission du plomb, une connaissance à priori de la zone d'étude sera nécessaire afin de confirmer la présence d'une UIOM ou d'un aérosol urbain.

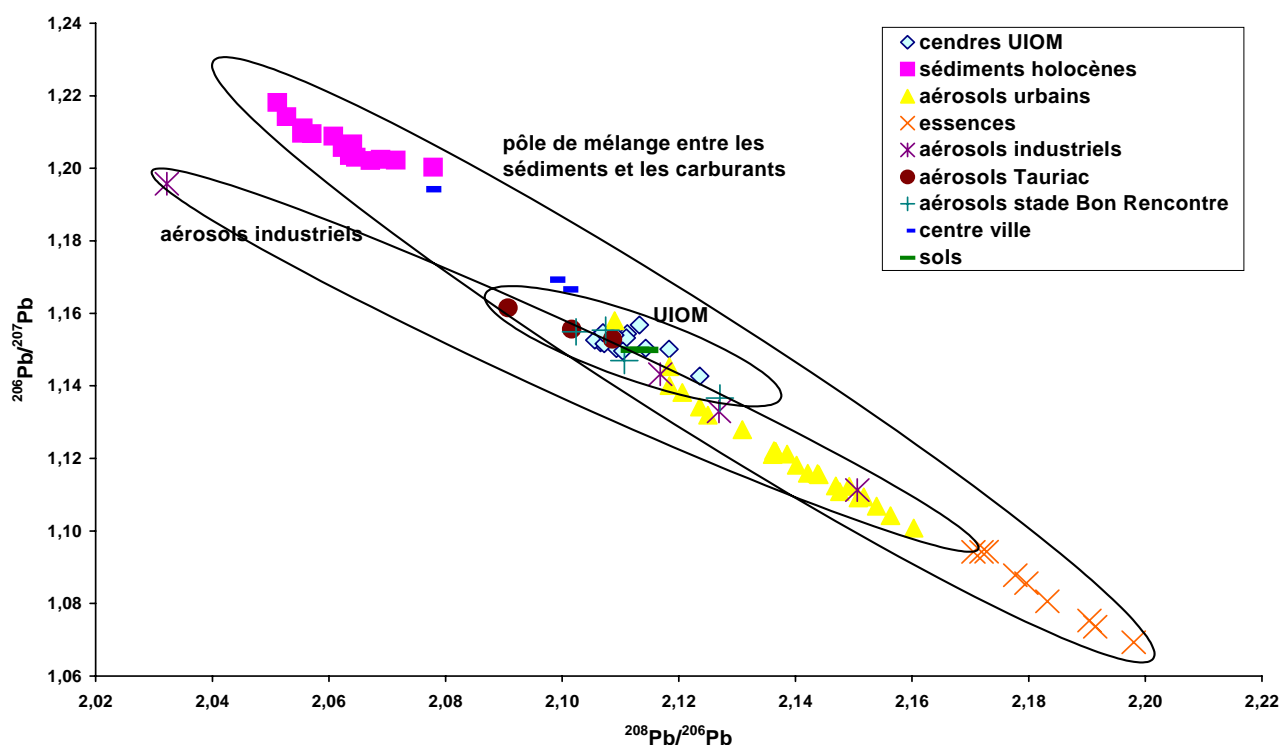


Figure n°V-20 : Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de divers pôles d'émission de plomb atmosphérique. Sédiments holocènes (Sun, 1980), essences et aérosols urbains (Monna et al., 1997), aérosols industriels (Deboudt et al., 1999; Véron et al., 1999; Hansmann et Koppel, 2000).

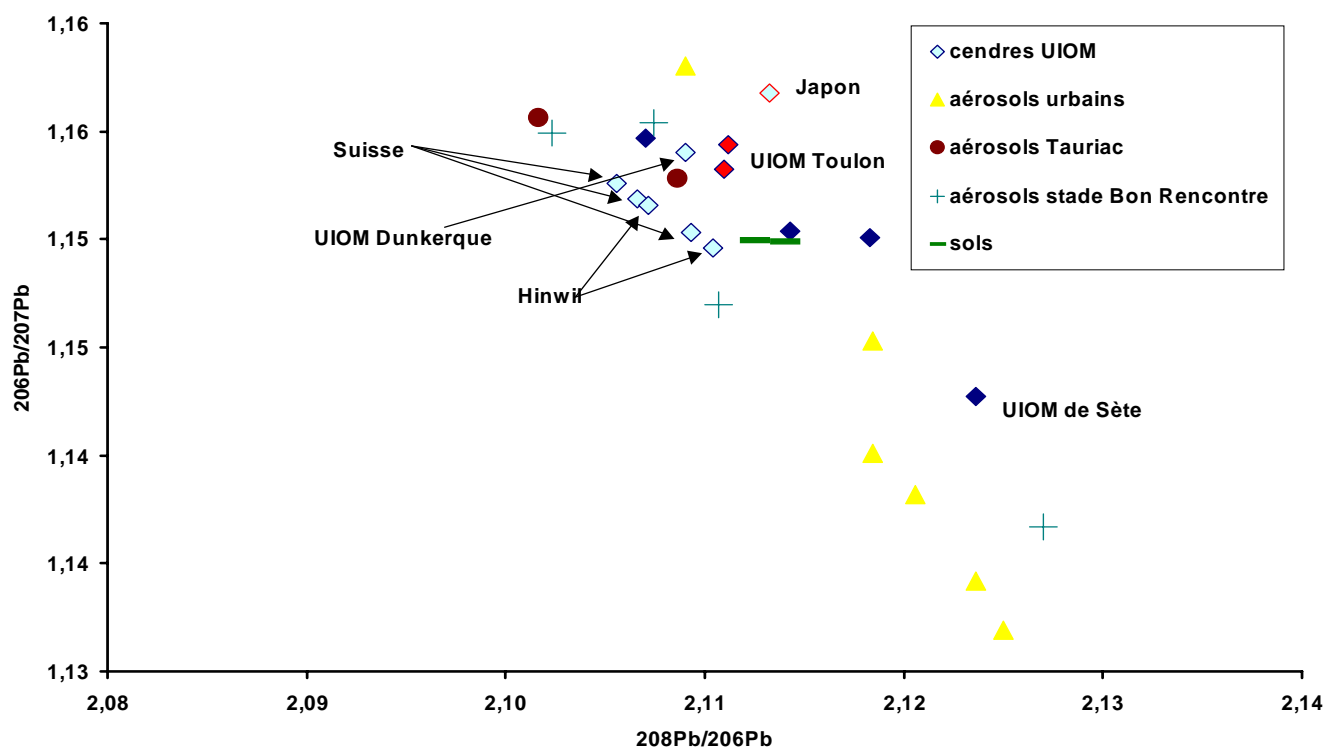


Figure n°V-21 : Zoom sur les rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du pôle UIOM à partir de la figure n°V-20

La figure n°V-20 présente les différents pôles de production de plomb : les carburants, les sédiments pré-holocènes qui caractérisent le fond géochimique, les aérosols prélevés près des industries, les aérosols urbains et les cendres d'UIOM. Il est intéressant de reporter les signatures déterminer pour nos échantillons afin de repérer autour de quels pôles ceux-ci se situent. On remarque alors que seuls les échantillons de dépôts totaux (sec et humide) atmosphériques se distinguent du pôle UIOM. Ces échantillons s'échelonnent plutôt le long de la droite de mélange fond géochimique et aérosols urbains. Cela s'explique d'une part par la situation du site de prélèvement qui se trouve en centre ville de Toulon à quelques kilomètres de la source UIOM et d'autre part par le type de prélèvement de dépôt par gravité de particules atmosphériques sans séparation granulométrique, ce qui favorise les apports terrigènes qui correspondent à des particules plus grosses et donc plus sensible à la déposition par gravité. Ce résultat confirme ceux de la modélisation de la retombée de panache réalisée en début d'étude afin d'estimer l'étendue de la zone d'influence du panache de l'UIOM qui considère le site de l'hôpital Chalucet en dehors de l'influence du panache. Les autres échantillons de particules atmosphériques et même les sols se trouvent très proches du pôle UIOM confirmant une influence prépondérante de l'UIOM de Toulon dans la présence de plomb atmosphérique.

En conclusion, il a été possible de mettre en évidence une signature spécifique des cendres de l'incinérateur d'ordures ménagères de Toulon, celle-ci est peu différente de celles trouvées pour d'autres incinérateurs d'autres pays européens ou japonais. Cette technique ne reflète pas la variabilité de cette source.

Il est possible selon la disposition des échantillons sur les droites de mélange de distinguer l'influence importante de l'UIOM de Toulon dans un environnement très proche, l'école et la forêt de la Tauriac en particulier alors que dans le centre ville de Toulon les sources influençant le site d'échantillonnage sont les aérosols urbains et la re-suspension de poussières de sol. Cette constatation confirme les résultats de la modélisation de la retombée du panache de l'UIOM réalisé avec le modèle ADMS3 en début d'étude. Il faut toutefois préciser que ces conclusions sont possibles seulement grâce à la connaissance du contexte environnemental de l'étude. Car par exemple, pour un échantillon de provenance inconnue possédant des signatures isotopiques proches de celles de cendres d'UIOM ou de nos filtres, il ne serait pas possible d'affirmer qu'une UIOM ou un centre urbain se trouve à proximité car les signatures des deux pôles sont trop proches et encore moins d'estimer l'influence de l'un par rapport à l'autre.

Enfin cette méthode appliquée aux sols permet de montrer que l'influence de l'UIOM de Toulon sur son environnement ne se limite pas à l'air ambiant mais qu'une contamination des sols est visible.

CONCLUSION GENERALE

Les extractions séquentielles ont permis de réaliser un classement des éléments en fonction de leur mobilité que ce soit pour les cendres sous filtre à manche ou pour les échantillons environnementaux que sont les filtres de l'impacteur en cascade. Ainsi on obtient ces classements du moins mobile au plus mobile :

Cendres : $Ti \ll V \ll Fe \ll Mn \ll Al \ll Ba \ll Mg < Zn < Cu < Pb < Ca$

Filtres : $Fe \ll Ti \ll Al \ll Mg \ll Mn \ll Pb < Zn < Cu < Ba < V < Ca$

De plus cette technique permet d'établir la carte d'identité chimique des éléments étudiés grâce à leur répartition en fonction des fractions extraites, comme le montre le tableau n°V-9 qui résume l'appartenance des éléments en fonction des différentes fractions :

Tableau n°V-9 : Fractions majoritaires selon les éléments dans les cendres et les filtres de l'impacteur en cascade HVS

Eléments	Cendres	Filtres
Ti	Résiduelle	Résiduelle
V	Résiduelle/réductible	Echangeable/réductible
Fe	Residuelle/réductible/carbonatée	Résiduelle/carbonatée
Mn	Residuelle/réductible/echangeable	réductible/résiduelle/echangeable
Al	Résiduelle/ présence des autres fractions	Résiduelle/ présence des autres fractions
Ba	Répartition homogène	Répartition homogène
Mg	Carbonatée	réductible/résiduelle/echangeable
Zn	Carbonatée	Carbonatée/echangeable
Cu	Carbonatée	Echangeable/carbonatée
Pb	Echangeable/carbonatée	réductible/echangeable
Ca	Echangeable	Echangeable/carbonatée

La répartition des éléments en fonction des différentes fractions dans les cendres sous filtre à manche est en accord avec les classements déjà réalisés par Klein et Fernandez.

La mise en relation de la répartition granulométrique des différentes fractions chimiques en fonction des éléments a permis de cerner leurs origines éventuelles dans les échantillons environnementaux. Ainsi, le calcium, l'aluminium, le titane et le manganèse étant principalement présent dans les grosses particules quelle que soit leur forme chimique et compte tenu de l'environnement géologique, peuvent être considérés comme majoritairement d'origine naturelle (re-suspension de poussières de sols, aérosols marins). A l'opposé le cuivre et le vanadium quelle que soit leur forme chimique, se trouvent associer à des particules fines. Ils sont donc considérés majoritairement d'origine anthropique.

Les éléments tels que le fer et le baryum n'ont pas présenté ni de caractère particulier lié à leur répartition dans les différentes fractions entre les cendres et les filtres environnementaux, ni de caractère particulier lié à la répartition des différentes fractions en fonction des classes granulométriques. Il est donc difficile de les associer à une origine naturelle ou industrielle exclusive ou même d'un mélange.

Les autres éléments comme le zinc, le plomb et le magnésium ont des fractions qui se répartissent différemment selon les classes granulométriques. Le magnésium peut être considéré comme principalement d'origine naturelle (aérosols marins ou ré-envol de poussières de sol) alors que le zinc et le plomb sont plutôt d'origine anthropique.

La comparaison des résultats des extractions séquentielles entre les cendres sous filtre à manche et les filtres de l'impacteur en cascade, malgré les réserves pouvant être faite quant à la validité de l'hypothèse de départ : « les cendres sous filtre à manche sont représentatives de ce qui peut être émis par l'UIOM », permet d'identifier l'origine anthropique des éléments tels que le cuivre, le vanadium, le zinc et le plomb. Ainsi, les extractions séquentielles montrent que la carte d'identité chimique du cuivre est sensiblement identique dans les cendres et dans les particules collectées dans l'air ambiant. Ceci est moins évident pour le zinc et le plomb qui peuvent être considérés comme venant principalement de l'UIOM de Toulon par un apport direct et un apport indirect de re-suspension de sols contaminés, ce qui explique les plus fortes proportion d'oxydes de zinc et de plomb et de forme résiduelles dans les échantillons environnementaux. Quant au vanadium, il semblerait issu principalement d'une source anthropique différente des re-suspensions de sols contaminés ou des émissions de l'UIOM (très fines particules et fraction échangeable majoritaire) sans toutefois exclure un apport secondaire de celle-ci sous des formes liées aux oxydes.

Ces extractions séquentielles ont donc permis une caractérisation chimique de la source et des échantillons environnementaux. Elles permettent de souligner le potentiel toxique des éléments tels que le plomb, le zinc et le cuivre présents à 38%, 54% et 55.3% sous forme

échangeable et carbonatée donc mobile dans l'air ambiant. Par contre notre protocole ne suffit pas à quantifier l'apport de l'UIOM pour ces éléments et donc de mesurer l'impact toxicologique des rejets de l'UIOM. Il aurait fallu adapter les supports de filtration afin de pouvoir peser les filtres au départ et de quantifier la part des éléments liée à la fraction organique.

En ce qui concerne la spectrométrie d'absorption des rayons X, nous avons pu réaliser une première mondiale : l'analyse de particules atmosphériques. Les résultats montrent que le plomb et le zinc se trouvent tous deux associés à des structures mal cristallisées que ce soit dans les cendres sous filtre à manche ou dans les particules atmosphériques.

Dans les cendres, le plomb semble être adsorbé à la surface d'un composé C3S, constituant des ciments, ce qui est confirmé par la forte mobilité du plomb trouvée dans les extractions séquentielles. Les spectres du zinc sont très similaires à ceux de ZnCSH qui est également un constituant des ciments. C'est à dire que le zinc entouré de sa sphère d'hydratation est associé à un calcium et à un silicium au niveau de sa seconde sphère de coordination. Ceci confirme, comme pour le plomb, son caractère mobile ainsi que sa présence dans la phase carbonatée. La mise en relation des résultats de la XAS et des extractions séquentielles a permis d'affirmer que le plomb se trouvait plutôt adsorbé à la surface d'un C3S alors que le zinc fait partir d'un agglomérat de ZnCSH. Bien que ces deux méthodes de spéciation ne donnent pas les mêmes informations aux mêmes échelles, il existe toutefois une cohérence et une complémentarité de leurs résultats.

On retrouve les mêmes composés ZnSiO_4 et $\text{CaZn}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les échantillons environnementaux pour le zinc. Par contre le plomb dans les échantillons environnementaux est plutôt associé à des composés tels que PbCO_3 et PbSO_4 toujours mal cristallisés. On retrouve également une partie du plomb entouré d'oxygène à faible distance mais n'ayant pas la structure du PbO ce qui laisse penser qu'une partie du plomb se trouve également adsorbé à la surface d'un C3S dans les particules atmosphériques. Donc grâce à cette méthode, un lien a pu être établi entre l'émission et l'air ambiant, validant le choix du zinc et du plomb comme traceur des émissions de l'UIOM.

Bien que les symétries du plomb et du zinc soient établies et que l'environnement atomique de ces éléments soit mieux cerné, l'analyse des spectres XANES et EXAFS ne suffit pas à avoir de certitude sur les composés existants dans nos échantillons. Seule une modélisation des spectres permettrait une détermination plus fine des composés en présence.

Les avantages de cette méthode de spéciation physique par rapport aux extractions séquentielles sont :

- des informations plus complètes en ce qui concerne l'environnement atomique des éléments et les structures dans lesquelles ils sont impliqués ;
- c'est une méthode non destructive ;
- pas de préparation préalable des échantillons ;

Par contre, cette technique possède des désavantages tels que :

- accessibilité limitée et très onéreuse alors que les extractions séquentielles peuvent être réalisées de manière plus routinière ;
- les produits de l'incinération sont un mélange de composés n'existant pas forcément dans la nature. La technique de XAS nécessite de comparer ces produits de synthèse à des composés de références connus. On est alors face à un double problème de manque de référence et de précision. En effet, les produits de synthèse ressemblent ou possèdent le même environnement que certains composés de référence mais il ne s'agit pas forcément de ces composés. Une incertitude subsiste.

Les méthodes de spéciation ont donc permis :

- une meilleure caractérisation physico-chimique de la source UIOM ;
- de mettre en évidence l'impact de cette source de pollution sur l'air ambiant par l'intermédiaire d'éléments traceurs comme le zinc, le cuivre et le plomb ;
- d'évaluer qualitativement le potentiel toxique des rejets particuliers de l'UIOM.

En ce qui concerne la géochimie isotopique qui a été employée dans les buts :

- de repérer la source UIOM en évaluant la signature isotopique du plomb dans les cendres sous filtre à manche afin de caractériser « le pôle UIOM Toulon » ;
- de suivre son impact d'un point de vue qualitatif sur l'air ambiant en terme de contribution à la qualité de l'air et d'évaluation de sa zone d'influence ;

les résultats montrent que les buts ont été atteints en terme de signature et de traçage de la source UIOM. Il apparaît que la majorité du plomb présent dans les échantillons prélevés dans les environs proches de l'UIOM provient des émissions de celle-ci, notamment au niveau de la forêt et de l'école de la Tauriac où les sites de prélèvement se trouvent à hauteur de sortie de la cheminée. Par contre, au centre ville l'influence de l'UIOM n'est plus repérable et les contributions urbaines et naturelles (poussières de sol) sont majoritaires. Outre l'influence spatiale de la source, l'influence sur un autre compartiment environnemental a pu être déterminé par l'échantillonnage et l'analyse de sols. Tous ces résultats sont en accord avec la modélisation (ADMS3) de la dispersion du panache de l'usine réalisée en début d'étude afin d'optimiser les choix des sites de prélèvements. Cette technique utilisée dans notre étude en

terme de faisabilité et bien que nécessitant une chimie lourde peut être appliquée plus largement sur des échantillons de natures différentes (particules atmosphériques, sols, végétaux) afin d'évaluer qualitativement et quantitativement l'influence au sein des différents compartiments environnementaux de la source UIOM et d'établir des cartes de retombées spatiales. Cependant, ceci est réalisable dans ce contexte d'étude qui est très bien défini. En effet un échantillon quelconque présentant les mêmes signatures isotopiques ne caractérise pas forcément une source « UIOM », le pôle UIOM étant trop proche du pôle aérosols urbains pour les distinguer.

- Bernhard, M., Brinckman, F.E. et Irgoloc, K.J., 1986. Why speciation ? The importance of chemical speciation in environmental processes. Springer, Berlin.
- Bindler, R., Renberg, I., John Anderson, N., Appleby, P.G., Emteryd, O. et Boyle, J., 2001. Pb isotope ratios of lake sediments in West Greenland: inferences on pollution sources. *Atmospheric Environment*, 35(27): 4675-4685.
- Buchholz, B.A., Landsberger, S., 1995. Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinerator ash. *Journal of Air & Waste Management Association*, 45: 579-590.
- Chow, J. et Earl, J.L., 1970. Isotope identification of industrial pollution lead. In: A. Press (Editor), *Second Int. Clean Air Congr.*, New York, pp. 348-352.
- Chow, J. et Johnston, M.S., 1965. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los angeles Basin, California. *Science*, 147: 502-503.
- Chow, J., Snyder, J.L. et Earl, J.L., 1974. Isotope ratios of lead as a pollutant source indicators, *Isot. Ratios Pollut. Source Behav. Indic. IAEA-SM-194/4*, Vienne, pp. 95-108.
- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Mennessier, J.P. et Maquighen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment*, 236: 57-74.
- Fernandez Espinoza, A.J., Ternero Rodriguez, M., Barragan de la Rosa, F.J. et Jimenez Sanchez, J.C., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science*, 2(2 SU -): 123-136.
- Fernandez Espinoza, A.J., Ternero Rodriguez, M., Barragan de la Rosa, F.J. et Jimenez Sanchez, J.C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment*, 36: 773-780.
- Fernandez, M.A., Martinez, L., Segarra, M., Garcia, J.C. et Espiell, F., 1992. Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environment Science and Technology*, 26: 1040-1047.
- Flament, P., Bertho, M.L., Deboudt, K., Veron, A. et Puskaric, E., 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon Pb-206 Pb-207 ratios. *Science of the Total Environment*, 296(1-3): 35-57.
- Gommy, C., 1997. Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd, Cu : Application à des sols pollués du Nord de la France, université de Technologie de Compiègne, Compiègne, 355 pp.
- Guerin, L., 2000. Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration des tests en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Thèse de doctorat Thesis, Université de Toulon et du Var, Toulon, 217 pp.
- Hansmann, W. et Koppel, V., 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*, 171(1-2): 123-144.
- Hopper, J.F., Ross, H.B., Sturges, W.T. et Barrie, L.A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus*, 43(B): 45-60.
- Jervis, R.E., Krishnan, S.S., KO, M.M., Vela, L.D., Pringle, T.G., Chan, A.C. et LuXing, 1995. Biological incinerator emissions of toxics inorganics, their residues and their availability. *Analyst*, 120: 651-657.
- Klein, D.H., Andren, A.W., Carter, J.A., Emery, J.F., Feldman, C., Fulkerson, W., Lyon, W.S., Ogle, J.C., Talmi, Y., Van Hook, R.I. et Bolton, N., 1975. *Environmental Science and Technology*, 9: 973.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B. et Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United

- Kingdom : implications of Pb pollution sources in urban aeras. *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2277-2286.
- Obiols, J., Devesa, R. et Sol, A., 1986. Speciation of heavy metals in suspended particulates in urban air. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 13: 121-128.
- Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujvan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., Roux, J.-P. et Hazemann, J.-L., sous presse. FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta*.
- Sakata, M., Kurata, M. et Tanaka, N., 2000. Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in japanese urban atmosphere using lead as a marker element. *Geochemical Journal*, 34: 23-32.
- Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.S., Bacon, J.R. et Bain, D.C., 1999. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, 14: 621-633.
- Sun, S.S., 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. *Phil. Trans. R. Soc. London*, 297: 409-445.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.
- Varga, I., Von Bohlen, A., Zaray, G. et Klockenkämper, R., 2000. Chemical speciation of metals and sulphur in air dust by sequential leaching and total reflection X-ray fluorescence analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 18(2): 293-302.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Allemen, L., Flegat, R. et Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33: 3377-3388.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES





CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude présentée dans ce manuscrit porte sur une problématique environnementale très concrète qui émane de la demande d'acteurs locaux (Syndicat Inter-communal des Transports et du Traitement des Ordures Ménagères de l'Aire Toulonnaise (SITTOMAT), réseau de surveillance de la qualité de l'air du secteur toulonnais (AIRMARAIX)) et nationaux (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)). Cette problématique environnementale est la reconnaissance, la caractérisation physico-chimique et le suivi des émissions particulières métalliques de l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Toulon (source polluante canalisée), à partir d'échantillons prélevés dans l'air ambiant afin d'estimer sa contribution à la qualité de l'air. Pour répondre à cette problématique une procédure d'étude, décrite sur la figure n° I, a été mise en place. Cette procédure d'étude se base tout d'abord sur une étude bibliographie qui a permis de :

- cerner les enjeux environnementaux par rapport aux particules, métaux lourds et aux usines d'incinération d'ordures ménagères en général et de comprendre les liens entre ces trois éléments,
- faire le point sur les connaissances acquises à propos de ce type d'étude d'impact environnemental, des protocoles expérimentaux et des traitements des données généralement utilisés ;
- cerner le contexte local géographique, géologique, industriel et météorologique.

Ainsi, cette étude bibliographique jette les bases du travail à réaliser pour :

- l'utilisation du modèle de diffusion de panache ADMS3 et la connaissance du contexte météorologique local afin d'optimiser la localisation des sites de prélèvement ;
- l'optimisation des méthodes de prélèvement adaptée à l'utilisation de techniques analytiques expérimentales et de traitement des données pour répondre à la problématique de l'étude, comme le montre la figure n°I ci-dessous.

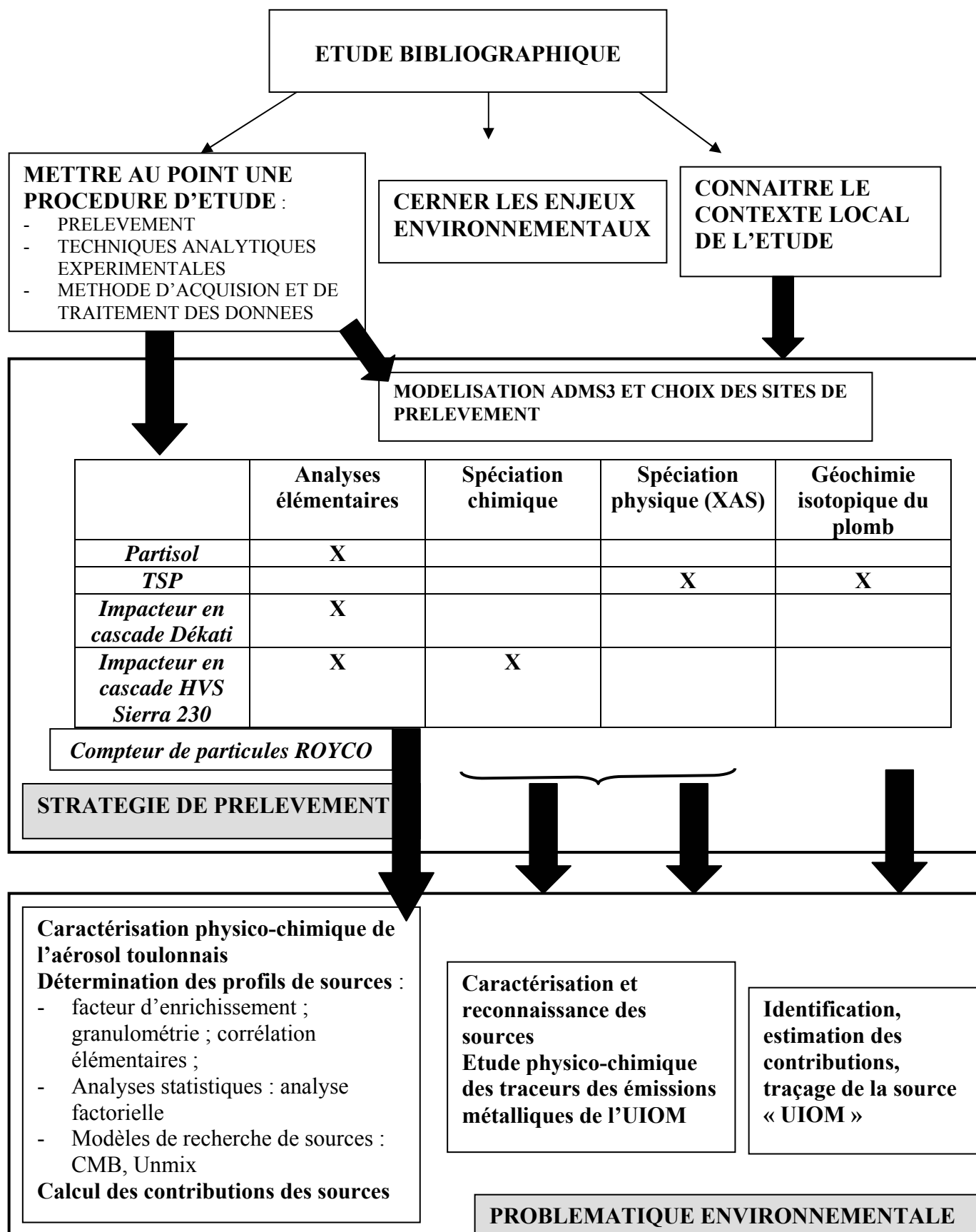


Figure n°I : schéma de la procédure d'étude globale sur laquelle ce travail est fondé

Les principaux résultats de la caractérisation de l'aérosol toulonnais et de l'état de la qualité de l'air dans la zone d'étude sont : les niveaux de concentrations en PM_{10} et métaux lourds semblent en accord avec les niveaux enregistrés dans d'autres zones urbaines côtières en France et à l'étranger. De plus, il semblerait que l'aérosol toulonnais soit constitué d'un mélange de particules issues de sources naturelles pouvant être la re-suspension de sols et les embruns marins et de particules urbaines influencées par le trafic routier et des émissions industrielles. Aucune variation saisonnière ou spatiale n'a pu être enregistrée en termes de concentrations particulières élémentaires.

En ce qui concerne l'identification des sources et l'estimation de leur contribution à la qualité de l'air ambiant, l'utilisation de méthodes statistiques multi-variées telle que le modèle UNMIX a permis de déterminer les profils des sources d'émission influençant la zone d'étude et d'estimer leur contribution. Ainsi, plusieurs sources influencent la qualité de l'air dans la zone d'étude :

- la source marine, principalement caractérisée par la présence de sodium et secondairement de magnésium, est la source majeure d'apports particulaire et élémentaire et contribue à 48% à la qualité de l'air par rapport aux autres sources. Elle possède un caractère saisonnier renforcé en été ;
- la source terrigène due aux ré-envols de poussières de sol est caractérisée par la présence de titane, d'aluminium, de magnésium et de calcium. Elle ne présente pas de caractère saisonnier particulier et contribue entre 20% et 24% à la qualité de l'air ambiant ;
- la source mixte composée de poussières de sol (présence de manganèse et de fer) et de poussières contaminées par des émissions surtout industrielles (présence de zinc et de plomb). Sa contribution globale est estimée à 9%. Cette source n'est pas toujours repérable dans l'air ambiant notamment en été alors qu'en hiver elle contribue à environ 15%. Le fait qu'elle ne soit pas toujours repérable est certainement dû à son caractère intrinsèque de mélange (tantôt elle se confond avec les poussières de sols tantôt avec les émissions de l'UIOM), aux conditions météorologiques, etc ;
- la source UIOM de Toulon présente une variabilité en termes de profils et de contribution. Cette source se caractérise par deux types de profil :

- Ba – Cu – Fe – Zn – Pb – Ca repérable tout le temps aussi bien globalement, qu'en été ou en hiver. La contribution de cette source oscille entre 18% en été et 28% en hiver et globalement elle représente environ 19% ;
- Zn – Ca, repérable uniquement en été avec une contribution de 19% à la qualité de l'air ambiant ;

Au total, cette source contribue à 37% en été à 28% en hiver (sans compter la source mixte dont une partie vient de l'UIOM mais qui est difficilement quantifiable). On a alors une variabilité saisonnière de la contribution de cette source, plus importante en été qu'en hiver. La variabilité en termes de profil de source et de contribution peut s'expliquer par :

- la différence dans le mode de consommation des populations entre l'été et l'hiver qui influe alors sur la qualité et la quantité des matériaux incinérés et donc sur les rejets ;
- des différences de conditions physico-chimiques régnant dans la cheminée et à l'interface entre les gaz d'éjection et l'atmosphère qui pourrait influencer la production d'un certain type de particules ;

Malgré la variabilité dans le profil de la source « UIOM » il est possible de lui affecter plusieurs traceurs que l'on retrouve constamment, il s'agit du zinc et du cuivre. Le plomb peut être aussi utilisé bien qu'il n'ait pas donné de résultats très probants lors de l'utilisation du modèle UNMIX.

D'autres méthodes beaucoup moins usitées dans la résolution de ce type d'étude ont été utilisées afin d'identifier et de caractériser les sources en présence. Il s'agit de la détermination de la spéciation des métaux lourds présents dans les particules atmosphériques par extractions séquentielles et par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS).

Les extractions séquentielles généralement appliquées aux sols et sédiments ont été adaptée afin de réaliser une sorte de carte d'identité chimique des éléments présents dans les cendres sous filtres à manche et les particules atmosphériques. Grâce à la comparaison des échantillons à « l'émission » (cendres sous filtre à manche) et environnementaux (particules atmosphériques), à l'étude de la répartition des concentrations élémentaires en fonction des différentes fractions et de celle des fractions chimiques pour chaque élément en fonction de la granulométrie des particules, il a été possible de mettre en évidence les origines des éléments analysés et d'évaluer le potentiel toxique des sources anthropiques. Les résultats des extractions séquentielles sont en adéquation avec ceux trouvés par la modélisation UNMIX et

apportent un complément d'information d'un point de vue potentiel toxique de cette source UIOM par rapport au caractère très mobile des traceurs Pb, Zn et Cu.

Utilisée pour la caractérisation physico-chimique des traceurs de la source UIOM, la spectrométrie d'absorption des rayons X apporte des informations principalement sur la structure cristallographique du zinc et plomb dans les cendres sous filtres à manche et dans les particules atmosphériques ainsi que sur la structure de leur environnement atomique proche. Les résultats sont résumés dans le tableau n°I :

Tableau n°I : Principaux résultats de la méthode XAS

	Cendres sous filtre à manche	Particules atmosphériques
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> - structure mal cristallisée ; - symétrie pyramidale - environnement atomique proche Pb-C3S - Pb plutôt adsorbé à la surface de C3S 	<ul style="list-style-type: none"> - structure mal cristallisée - symétrie centrale - proche de PbCO_3 et PbSO_4 - possibilité proche de PbO avec d'autres atomes type Ca ou Si à plus grande distance
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> - structure mal cristallisée - symétrie tétraédrique - environnement atomique proche Zn-CSH - faisant partie de la structure du composé 	<ul style="list-style-type: none"> - structure mal cristallisée - symétrie octaédrique et tétraédrique - environnement atomique proche Zn-CSH, Zn_2SiO_4 et $\text{CaZn}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ces résultats montrent un lien entre l'émission et l'air ambiant. Ils sont en accord avec les résultats de la spéciation chimique. Le plomb sous forme échangeable dans les particules correspond aux formes proches de PbCO_3 et PbSO_4 avec une présence de plomb entouré d'oxygène dans sa première sphère de coordination et d'éléments plus légers après (forme réductible). Pour le zinc, c'est la forme carbonatée qui ressort avec les résultats XAS.

Une dernière technique a été testée au cours de cette étude, il s'agit de la géochimie isotopique de plomb dans un but d'identification, d'estimation des contribution et de suivi de la source UIOM dans l'environnement par la détermination des rapports isotopiques du plomb. Les résultats de cette dernière technique montrent :

- l'existence d'un pôle UIOM identifiable ;
- la majorité du plomb présent dans les particules atmosphériques est issu des émissions de l'UIOM ;
- une influence spatiale surtout au nord de l'usine (forêt et école de la Tauriac) et inexistante en centre ville, ce qui est totalement en accord avec les résultats de la

modélisation ADMS3 réalisée en début d'étude pour localiser les sites de prélèvement ;

- une contamination des sols ;

Cependant, ces résultats sont discutables dans la mesure où le pôle UIOM se trouve très proche du pôle aérosols urbains et qu'il est difficile de les distinguer. Aussi, ces conclusions ont un sens compte tenu du contexte de l'étude mais il est difficile, à partir d'échantillons environnementaux seuls, d'affirmer ou d'infirmer la présence d'une contribution d'une UIOM par la géochimie isotopique du plomb.

Au terme de cette étude, il apparaît que les émissions particulières métalliques de l'UIOM de Toulon peuvent être identifiées par la présence permanente d'éléments tels que le zinc, le plomb et le cuivre et que sa contribution à la qualité de l'air ambiant est estimée à environ 25%. De plus, il a été établi que cette source présente une variabilité saisonnière en terme de composition et de contribution expliquée principalement par la différence du mode de consommation des populations entre l'été et l'hiver qui influe alors sur la qualité et la quantité des matériaux incinérés et donc sur les rejets. L'impact environnemental des rejets de l'UIOM a également été évalué, puisque les traceurs que sont le zinc, le plomb et le cuivre se trouvent principalement sous des formes facilement mobilisables dans l'environnement et qu'il existe une accumulation de plomb atmosphérique possédant des rapports isotopiques proches de la signature "cendres UIOM" dans les sols de la forêt de la Tauriac située au nord de l'usine. Enfin son influence spatiale a été confirmée par la chimie isotopique du plomb dont les résultats rejoignent ceux de la modélisation de retombée de panache de l'usine et qui place le centre ville de Toulon hors influence.

Bien que les résultats de toutes les techniques utilisées soient en accord les uns avec les autres, celles-ci nécessitent toutes une bonne connaissance à priori du système (zone d'étude, contextes géographique, géologique, météorologique, industriel, sources potentielles en présence) afin d'interpréter les résultats. Le traitement statistique par les méthodes multi-variées telles que UNMIX semble être la technique la plus fiable et la plus facile à mettre en œuvre. A l'inverse, la géochimie isotopique du plomb apparaît comme la méthode la plus discutée en terme d'interprétation des résultats, le pôle UIOM étant trop proche du pôle aérosols urbains. Les autres techniques sont prometteuses mais demandent des améliorations :

- le modèle CMB, très puissant en ce qui concerne l'estimation des contributions de sources, nécessite un inventaire exhaustif en terme de recensement et de composition chimique des sources ;
- la spéciation chimique corrobore qualitativement les résultats du modèle UNMIX, mais la non spécificité des extractions empêche une détermination précise des phases porteuses et de leur disponibilité physique ;
- la spectrométrie d'absorption des rayons X requière des quantités de matière plus importantes afin d'obtenir un signal moins bruité et de réaliser des modélisations des spectres EXAFS. D'autre part, cette technique se heurte au manque de références cristallographiques.

De plus deux paramètres importants n'ont pas pu être maîtrisés au cours de cette étude. Le premier est la connaissance qualitative et quantitative des émissions à travers des prélèvements en sortie de cheminée tout au long de l'étude. Nous avons du utiliser soit des résultats ponctuels de l'auto-surveillance (1 à 2 mesures par an) avec un nombre réduit de métaux analysés, soit les résultats, eux aussi ponctuels, obtenus pour les cendres sous filtre à manche. D'autre part le cadastre d'émission réalisé dans le cadre de la campagne d'ESCOMPTE, très complet en ce qui concerne les polluants gazeux et en particuliers les COV (composés organiques volatils), est par contre très insuffisant pour les métaux lourds. Cette mauvaise connaissance des sources est la cause principale de l'échec de l'utilisation du modèle CMB et de l'imprécision sur les profils « UIOM » déterminés par UNMIX.

L'autre paramètre important non maîtrisé est la micro-météorologie, tant sur les sites de mesures que sur celui de la source principale. En effet, les données générales de directions et de vitesses, d'aussi bonne qualité soient-elles, dont nous avons disposé, n'ont pas été suffisamment discriminantes pour la localisation des sources (la station de mesure utilisée se trouvant à environ 4 km de l'UIOM. La présence d'un relief élevé proche, d'un bâti important ainsi que de phénomènes quotidiens d'inversion brise de mer/ brise de terre modifient considérablement les conditions météorologiques sur les différents sites. Cette mauvaises connaissances des conditions météorologiques est également une des raisons des difficultés de modélisation et d'interprétation des résultats.

Outre les améliorations à apporter à l'échantillonnage, il serait intéressant de compléter cette étude par la prise en compte du transfert des éléments et des traceurs des émissions de l'UIOM dans d'autres compartiments environnementaux que sont les sols et la végétation. En effet, compte tenu des concentrations en métaux lourds dans l'air ambiant, il est probable que l'inhalation ne soit pas le principal facteur de risque au niveau humain. Par contre

l'accumulation des métaux dans les sols et la végétation pourrait avec le temps, amener à des concentrations importantes de certains d'entre eux. Il s'agit d'un point important à prendre en considération dans une étude d'impact environnemental.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	3
AVANT-PROPOS	5
SOMMAIRE	7
RESUME	9
 INTRODUCTION	 11
 CHAPITRE I : GENERALITES	 19
I. Particules et métaux lourds dans l'Environnement	21
I.1. Particules	21
I.1.1. Définition : particules ou aérosols ?	21
I.1.2. Origine des particules	22
I.1.3. Cycle des particules	22
I.1.3.1. Diamètre aérodynamique moyen	22
I.1.3.2. Formation, durée de vie et disparition des particules atmosphériques	23
I.1.4. Impact des particules atmosphériques sur l'Environnement	26
I.1.4.1. A l'échelle globale	26
I.1.4.2. A l'échelle locale	28
I.1.4.3. L'Homme	28
I.1.5. Conclusions	29
I.2. Métaux lourds	30
I.2.1. Définition	30
I.2.2. Sources et valeurs d'émission	30
I.2.3. Toxicité	32
I.2.4. Conclusions	33
II. Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères (UIOM)	33
II.1. Principe de fonctionnement des UIOM	35
II.2. Techniques d'incinération	35
II.3. Système d'épuration des gaz (Bicocchi, 1998)	36
II.3.1. Méthodes classiques d'épuration des gaz	37
II.3.2. Systèmes de dépoussiérage	38

II.4. Emissions et répartition des métaux lourds particuliers dans les effluents des unités d'incinération d'ordures ménagères	40
II.5. Conclusions	41
III. Particules et métaux lourds dans le processus d'incinération	42
III.1. Formation des particules	42
III.2. Devenir des métaux lourds dans le processus d'incinération	42
III.2.1. Volatilisation dans la chambre de combustion	43
III.2.2. Comportement des métaux dans le système de refroidissement des gaz	45
III.2.3. Processus d'épuration des gaz	45
III.2.3.1. Influence du chlore	45
III.2.3.2. Pulvérisation du lait de chaux	46
III.2.3.3. Charbons actifs (Bicocchi, 1998)	46
III.3. Conclusions	47
IV. Influence des émissions particulières atmosphériques des incinérateurs d'ordures ménagères sur l'environnement et techniques d'identification de ces émissions dans le milieu ambiant	47
IV.1. Etudes d'impact	47
IV.2. Méthodes d'identification et de traçage des sources dans l'air ambiant	50
IV.2.1. Caractérisation physico-chimique	50
IV.2.1.1. Concentrations brutes	51
IV.2.1.2. Spéciation des métaux	52
IV.2.2. Isotopie du plomb	53
IV.2.3. Modèles de recherche de sources	54
CONCLUSIONS GENERALES	56
Bibliographie	58
 CHAPITRE II : SITE D' ETUDE, STRATEGIE DE PRELEVEMENT ET METHODE ANALYTIQUE	65
I. Site d'étude	67
I.1. Géographie générale	67
I.1.1. Géographie et population	67
I.1.2. Météorologie	69
I.1.3. Industries	70
I.2. Usine d'Incinération d'ordures ménagères de Toulon	71

I.2.1. Principe de fonctionnement	71
I.2.2. Emissions de l'UIOM de Toulon en 2000, 2001 et 2002	73
I.3. Conclusions	75
II. Stratégie de prélèvement	75
II.1. Localisation des sites de prélèvement	76
II.1.1. Modèle ADMS3, (Rouil 2002)	76
II.1.1.1. Données d'entrée	77
II.1.1.2. Résultats de la simulation	78
II.1.2. Présentation des sites de prélèvement	80
II.2. Campagnes d'échantillonnage	81
II.3. Prélèvement	84
II.3.1. Appareils de prélèvement	84
II.3.1.1. Partisol Plus modèle 2025 de la marque Rupprecht et Pataschnick	84
II.3.1.2. Impacteurs en cascade	85
II.3.1.3. Préleveur de particule totale	87
II.3.1.4. Compteur de particules : Royco	87
II.3.2. Procédure de prélèvement	88
II.3.2.1. Procédure du Partisol Plus	88
II.3.2.1.1. Supports de filtration (Zéfluor 2 µm Pall Gelman)	88
II.3.2.1.2. Protocole d'échantillonnage	89
II.3.2.2. Procédure des impacteurs en cascade	89
II.3.2.2.1. Supports de collecte	89
II.3.2.2.2. Protocole d'échantillonnage	89
II.3.2.3. Procédure des préleveurs de particules totales	90
II.3.2.3.1. Supports de collecte	90
II.3.2.3.2. Protocole d'échantillonnage	91
III. Analyse élémentaire	91
III.1. Minéralisation des filtres du Partisol	91
III.2. Analyse élémentaire	93
III.2.1. Analyse classique	93
III.2.2. Analyse par génération d'hydrures	95
III.3. Validation des méthodes	97
III.3.1. Limites de détection	97
III.3.2. Taux de recouvrement	98

CONCLUSIONS GENERALES	100
Bibliographie	102
 CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L' AEROSOL TOULONNAIS	 103
I. Concentrations en PM10 dans l'aérosol toulonnais	105
I.1. Validation des résultats	105
I.2. Résultats dans un contexte plus global : normes françaises et bibliographie	107
I.3. Variations spatiales et temporelles	109
I.4. Nombre de particules et granulométrie	112
I.5. Conclusions	115
II. Métaux lourds et autres éléments utilisés dans l'étude	115
II.1. Validation des résultats	115
II.1.1. Valeurs inférieures à la limite de détection	115
II.1.2. Valeurs extrêmes (Partisol Plus)	116
II.2. Résultats des concentrations élémentaires	118
II.3. Facteurs d'enrichissement	120
II.4. Résultats de l'analyse factorielle	125
II.4.1. Principe de base	125
II.4.2. Préparation des données	127
II.4.3. Résultats	127
II.5. Répartitions granulométriques élémentaires des métaux lourds	131
II.5.1. Synthèse bibliographique	131
II.5.2. Validation des données	134
II.5.3. Résultats	134
II.5.3.1. Convention de représentation	134
II.5.2.2. Répartitions granulométriques observées	135
CONCLUSIONS GENERALES	150
Bibliographie	152
 CHAPITRE IV : RECHERCHE DES SOURCES	 155
I. Modèle Récepteur	157
I.1. Principe de base : description du modèle récepteur	157
I.2. Méthodes de résolution	159

I.2.1 Chemical Mass Balance Receptor Model (CMB)	159
I.2.2. Essai d'utilisation du modèle CMB	160
I.2.3. Méthodes statistiques multi-variées	161
II. Modèle UNMIX	163
II.1. Principe de base (Henry, 1990; Henry, 1997; Kim, 1999; Kim, 2000; Henry, 2001)	163
II.2. Détermination du nombre de facteurs avec l'algorithme NUMFACT	167
II.3. Estimation de l'erreur sur la composition des sources	168
III. Application d'UNMIX à la caractérisation des sources à Toulon	168
III.1. Préparation des données	168
III.2. Données aidant à l'interprétation des résultats	169
III.2.1. Connaissance du système	169
III.2.2. Données météorologiques	169
III.2.2.1. Campagne de prélèvement 2001	169
III.2.2.2. Campagne de prélèvement 2002	174
III.2.2.3. Traitement des données	175
III.3. Résultats	176
III.3.1. Procédures de traitement Unmix	176
III.3.2. Analyse globale	177
III.3.3. D'une campagne à l'autre	181
III.3.3.1. Campagne 2001	181
III.3.3.2. Campagne 2002	184
III.4. Discussion	185
CONCLUSIONS GENERALES	187
Bibliographie	189
 CHAPITRE V : AUTRES METHODES DE CARACTERISATION DES SOURCES	 191
I. Description des méthodes et des procédures expérimentales	193
I.1. Spéciation	193
I.1.1. Choix des échantillons	195
I.1.2. Extractions chimiques séquentielles	196
I.1.2.1. Principe	196
I.1.2.2. Protocole expérimental	196

I.1.3. Spectrométrie d'absorption des rayons X : XAS	199
I.1.3.1. Principe	200
I.1.3.2. Protocole opératoire et traitement des données	201
I.2. Signature isotopique du plomb	203
I.2.1. Principe	203
I.2.2. Protocole	203
I.2.2.1. Procédure d'extraction du plomb	205
I.2.2.2. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)	205
II. Résultats	206
II.1. Spéciation	207
II.1.1. Extractions séquentielles	207
II.1.1.1. Cendres sous filtre à manche	207
II.1.1.2. Filtres de l'impacteur en cascade	209
II.1.1.2.1. Résultats globaux	209
II.1.1.2.2. Granulométrie	212
II.1.1.3. Mise en relation des résultats à « l'émission et des échantillons environnementaux (filtres de l'impacteur en cascade)	217
II.1.2. Résultats EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	221
II.1.2.1. Analyses des spectres d'absorption du plomb	221
II.1.2.1.1. Analyse de la partie XANES du spectre d'absorption	221
II.1.2.1.2. Analyse de la partie EXAFS	224
II.1.2.2. Analyses du spectre d'absorption du zinc	229
II.1.2.2.1. Analyse de la partie XANES du spectre d'absorption	229
II.1.2.2.2. Analyse de la partie EXAFS	231
II.1.3. Liens entre les différentes méthodes de spéciation	234
II.2. Résultats des signatures isotopiques du plomb	236
CONCLUSIONS GENERALES	240
Bibliographie	245
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	247
TABLE DES MATIERES	257
LISTE DES FIGURES	265
LISTE DES TABLEAUX	271

LISTE DES CARTES ET PHOTOGRAPHIES	277
LISTE DES ABREVIATIONS	279
ANNEXES	281

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure n°I-1 : Les trois composantes de l'aérosol atmosphérique (Renoux et al. 1998). ΔN concentration numérique de particules (nb de particules /cm³). D_p diamètre aérodynamique moyen (μm). **24**

Figure n° I-2 : Mode de dépôt des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Madelaine 1982) **26**

Figure n°I-3 : Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire d'après CITEPA, 2000 **29**

Figure n°I-4 : Schéma de la filière globale suivie par les ordures ménagères **34**

Figure n° I-5 : Comportement des métaux lourds dans le processus d'incinération (Barton et al. 1990) **43**

Figure n°I-6 : Schéma explicatif de l'évaluation des risques sanitaires (Karg et al. 2000) **48**

Chapitre II

Figure n° II-1 : Rose des vents annuelle – Toulon – La Mitre – MétéoFrance (données 1991 à 2000) **70**

Figure n°II-2 : Schéma du principe de fonctionnement de l'UIOM de Toulon, vue en coupe **72**

Figure n°II-3 : Calendrier des deux campagnes de prélèvement et description des sites équipés et des appareils installés **83**

Figure n°II-4 : Principe de la collection par impaction **85**

Figure n°II-5 : Schéma de l'impacteur en cascade HVS Sierra 230 et des plaques de prélèvement **86**

Figure n°II-6 : Préleveur de particules totale sans sélection de taille. **87**

Figure n°II-7 : Principe de la chambre « CMA » **96**

Figure n°II-8 : Récapitulatif des échantillons, des techniques analytiques et des méthodes d'analyse des données ainsi que les buts de l'étude. **100**

CHAPITRE III

Figure n° III-1 : Evolution des concentrations en PM₁₀ à Chalucet lors de la première campagne de prélèvement, comparaison TEOM-Partisol **106**

Figure n° III-2 : Evolution temporelle des concentrations en PM ₁₀ sur les différents sites de prélèvement et limites annuelles et journalière CEE.	109
Figure n° III-3 : Variations saisonnières de la concentration en PM ₁₀ en France et en Angleterre.	111
Figure n°III-4 : Evolution de la concentration en PM ₁₀ selon les jours de la semaine	112
Figure n° III-5 : Nombre moyen de particule par unité de volume en fonction de leur diamètre. Cette figure est issue des comptages du compteur optique ROYCO installé au site 2.	113
Figure n° III-6 : Evolution du nombre de particules (< 1µm) par unité de volume en fonction du temps. Cette figure est issue des comptages du compteur optique ROYCO installé au site 2. Moyenne réalisée sur 21 jours de prélèvement avec un écart-type appartenant à l'intervalle 4.4 et 16.4.	114
Figure n°III- 7: Facteur d'enrichissement des particules atmosphériques par rapport à la croûte terrestre (Al). Les extrémités des barres correspondent aux extréma et le sommet des histogrammes à la médiane.	122
Figure n°III- 8: Facteur d'enrichissement des particules atmosphériques par rapport aux cendres de l'incinérateur (Cd/Pb et Zn). Les barres d'erreur représentent les extréma et le sommet des histogrammes la médiane.	123
Figure n° III-9 : Facteur d'enrichissement des particules atmosphériques par rapport au filtre prélevé dans la cheminée. Les barres d'erreur représentent les extréma et le sommet des histogrammes la médiane.	124
Figure n° III-10 a : Représentation graphique des facteurs 1, 2 et 3 issus de l'analyse factorielle.	129
Figure n° III-10 b : Représentation graphique des facteurs 1, 2 et 4 issus de l'analyse factorielle.	130
Figure n° III-10 c : Représentation graphique des facteurs 1, 2 et 5 issus de l'analyse factorielle.	130
Figure n°III-11 :Histogramme cumulé de l'impacteur en cascade HVS	135
Figure n°III-12 : Histogramme cumulé de l'impacteur en cascade Dékati	136
Figure n°III-13 : Répartition granulométrique du sodium (impacteur virtuel)	137
Figure n°III-14 : Répartition granulométrique du magnésium (impacteur virtuel)	138
Figure n°III-15 : Répartition granulométrique du titane (impacteur virtuel)	139
Figure n°III-16 : Répartition granulométrique du baryum (impacteur virtuel)	140
Figure n°III-17 : Répartition granulométrique du cuivre (impacteur virtuel)	140

Figure n°III-18 : Répartition granulométrique du fer (impacteur virtuel)	141
Figure n° III-19 : Répartition granulométrique du cadmium (impacteur virtuel)	142
Figure n° III-20 : Répartition granulométrique du plomb (impacteur virtuel)	143
Figure n° III-21 : Répartition granulométrique du vanadium (impacteur virtuel)	143
Figure n°III-22 : Répartition granulométrique du zinc (impacteur virtuel)	145
Figure n°III-23 : Répartition granulométrique du manganèse (impacteur virtuel)	146
Figure n°III-24 : Répartition granulométrique du potassium (impacteur virtuel)	146
Figure n°III-25 : Répartition granulométrique du calcium (impacteur virtuel)	147
Figure n°III-26 : Répartition granulométrique de l'aluminium (impacteur virtuel)	147

CHAPITRE IV

Figure n°IV-1 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques, d'après (Henry 1990)	165
Figure n° IV-2 : Région potentielle de sources formée par les contraintes physiques additionnelles dans l'espace des vecteurs propres V. Les zones 4, 5 , 6 sont les seules a contenir les vraies sources d'après (Kim 1999)	167
Figure n° IV-3a : Rose des vents du 06/04/01 au 17/05/01 (site 0)	170
Figure n°IV-3b : Rose des vents du 09/06/01 au 06/07/01 (site 1)	170
Figure n°IV-3c : Rose des vents du 13/06/01 au 4/09/01 (site 2)	171
Figure n°IV-3d : Rose des vents du 12/07/01 au 18/09/01 (site3)	171
Figure n°IV-3e : Rose des vents du 29/09/01 au 26/10/01 (site 4)	172
Figure n°IV-3f : Rose des vent sur l'ensemble de la période de prélèvement	172
Figure n° IV-4 : Répartition de la vitesse moyenne des vents en fonction des directions	173
Figure n°IV-5 : Rose des vents lors de la seconde campagne de prélèvement (12/02/02 au 02/07/02)	174
Figure n°IV-6 : Rose des vitesses moyennes des vents lors de la seconde campagne de prélèvement (13/02/02 – 02/07/02)	175

Figure n° IV- 7 : Rose de contribution de la source Ba-Cu-Zn-Pb-Ca-Fe, aux sites 1, 3, 5 situés au nord de l'UIOM. Modèle à 4 sources de l'analyse globale UMNIX. **179**

Figure n° IV- 8 : Rose de contribution de la source Fe – Mn aux sites 1, 3, 5 situés au nord de l'UIOM. Modèle à 4 sources de l'analyse globale UMNIX. **180**

Figure n° IV- 9 : Rose des contributions des sources Zn – Ca et Ba – Cu – Fe réalisée aux site 1, 3, 5 situés au nord de l'UIOM. **183**

CHAPITRE V

Figure n°V-1 : Spectre d'absorption des rayons X **200**

Figure n°V-2 : Ligne XAS CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble-France) **202**

Figure n°V-3 : Pourcentage de relargage des éléments étudiés en fonction des différentes fractions des extractions séquentielles réalisées sur les cendres sous filtre à manche. **208**

Figure n°V-4 : Pourcentage des concentrations élémentaires totales dans les différentes fractions des extractions séquentielles réalisées sur les filtres de l'impacteur en cascade HVS **210**

Figure n°V-5 : Pourcentage moyen de la fraction échangeable des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules **213**

Figure n°V-6 : Pourcentage moyen de la fraction carbonatée des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules **214**

Figure n°V-7 : Pourcentage moyen de la fraction réductible des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules **215**

Figure n°V-8 : Pourcentage moyen de la fraction résiduelle des concentrations élémentaires en fonction de la granulométrie des particules **216**

Figure n°V-9: Seuils du plomb normalisés des filtres ainsi que de composés de référence **222**

Figure n°V-10 : Dérivée des seuils du plomb normalisés des filtres ainsi que de composés de référence **223**

Figure n°V-11: Spectre EXAFS du plomb des filtres comparés à ceux de composés de référence **226**

Figure n°V-12 : Transformée de Fourier du spectre du spectre EXAFS du plomb et des composés de référence **227**

Figure n°V-13 : Seuils normalisés du zinc des filtres ainsi que de composés de référence **229**

Figure n°V-14 : Comparaison XANES FAM2 et de ZnCSH **230**

Figure n°V-15 : Spectre EXAFS du Zn dans les échantillons et les composés de référence **231**

Figure n°V-16 : Transformée de Fourier des échantillons et des composés de référence pour le zinc. **232**

Figure n°V-17 : Comparaison des spectre EXAFS du zinc dans les cendres sous filtre à manche et dans ZnCSH **233**

Figure n°V-18 : Comparaison de la transformée de Fourier du spectre EXAFs du zinc dans les cendres et dans ZnCSH **233**

Figure n°V-19 : Transformée de Fourier inverse de FAM2 pour le zinc **234**

Figure n°V-20 : Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de divers pôles d'émission de plomb atmosphérique **238**

Figure n°V-21 : Zoom sur les rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du pôle UIOM à partir de la figure n°V-20 **238**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Figure n°I : Schéma de la procédure d'étude globale sur laquelle ce travail est fondé **250**

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I

Tableau n° I-1 : Emissions d'éléments traces dans l'atmosphère (10^3 kg/an) (Nriagu et al. 1988) **31**

Tableau n° I-2 : Emission de métaux lourds en France de 1990 à 2002, (Fontelle et al. 2002) **32**

Tableau n°I-3: Efficacité relative des différentes techniques de dépoussiérage et d'épuration des fumées d'incinération (Bicocchi 1998). **39**

Tableau n° I-4 : Contribution relative de l'incinération d'ordures ménagères dans les émissions de métaux lourds en France, d'après (Fontelle et al. 2002) **40**

CHAPITRE II

Tableau n°II-1 : Résultats 2000, 2001 et 2002 des prélèvements obligatoires réalisés par l'APAVE sur les trois lignes pour la surveillance des rejets atmosphériques de l'UIOM de Toulon **74**

Tableau n°II-2 : Nouvelles normes de rejets atmosphériques des UIOM relative à l'arrêté du 20 septembre 2002 **74/75**

Tableau n°II-3 : Données d'émission fournies par le SITTOMAT pour la modélisation ADMS3. **77**

Tableau n°II-4 : Seuils de coupures des différents étages de l'impacteur en cascade HVS **86**

Tableau n°II-5 : Seuils de coupures des différents étages de l'impacteur en cascade Dékati **86**

Tableau n° II-6 : Seuils de coupure du compteur optique Royco	88
---	-----------

Tableau n°II-7 : Limites de détection de différentes techniques analytiques (Chow 1995)	94
---	-----------

Tableau n°II-8 : Limites de détection de la méthode analytique calculées à partir de sept blanc (filtre). * correspond aux éléments analysés en AAS.	98
--	-----------

Tableau n° II-9 : Taux de recouvrement	99
--	-----------

CHAPITRE III

tableau n° III-1: Critères de validation des méthodes de prélèvement à partir des prélèvements réalisés à Chalucet	106
--	------------

Tableau n° III-2 : Concentration moyenne annuelle en PM ₁₀ dans différents centres urbains du monde entier.	107/108
--	----------------

Tableau n° III-3 : Concentration moyenne en PM ₁₀ . * La fayette site urbain de fond, ** Foch site urbain de proximité	109
---	------------

Tableau n°III-4 : Caractéristiques des différents sites de prélèvement pris comme référence	111
---	------------

Tableau n°III-5 : Pourcentages des valeurs inférieures aux limites de détection. C1 campagne 2001 et C2 campagne 2002	116
---	------------

tableau n° III-6 : Nombre de données éliminées	116
--	------------

Tableau n° III-7 : Récapitulatif des résultats des deux campagnes de prélèvement après validation des données	117
---	------------

Tableau n°III-8 : Concentrations élémentaires de la fraction PM ₁₀ en France et dans le monde	119/120
--	----------------

Tableau n° III-9 : Facteurs d'enrichissement par rapport à l'aluminium calculés dans les cendres sous filtres à manche et dans le prélèvement fait dans la cheminée.	121
--	------------

Tableau n° III-10 : Résultats de l'analyse factorielle	127
--	------------

Tableau n°III-11 : Composition chimique de diverses sources de particules re-suspendues (Chow 1995). * carbone élémentaire, ** carbone organique.	132
---	------------

Tableau n° III-12 : Identification des classes granulométriques de l'impacteur en cascade virtuel.	135
--	------------

Tableau n°III-13 : Facteurs d'enrichissement du cuivre et du baryum par rapport à la source UIOM	142
--	------------

Tableau n°III-14 : Facteurs d'enrichissement du cadmium, plomb et vanadium par rapport à la source crustale	144
---	------------

Tableau n°III-15 : Coefficient de corrélation de Pearson pour Cd, Pb et V	144
---	------------

Tableau n°III-16 : Facteur d'enrichissement calculé par rapport au zinc contenu dans les émission de l'UIOM de Toulon (cendres de filtre à manche et le filtre prélevé en cheminée).	144
--	------------

Tableau n°III-17 : Facteurs d'enrichissement calculés par rapport à la source crustale	149
--	------------

Tableau n°III-18 : Facteurs d'enrichissement du calcium	150
---	------------

CHAPITRE IV

Tableau n° IV-1 : Critère de validation du modèle à 4 sources de l'analyse globale réalisées avec UNMIX.	177
--	------------

Tableau n° IV-2: Coefficients de corrélation au carré entre les concentrations mesurées et celles estimées par UNMIX modèle à 4 sources de l'analyse globale	177
--	------------

Tableau n° IV-3 : Composition élémentaire des profils des sources du modèle à 4 sources de l'analyse globale	178
--	------------

Tableau n° IV-4 : Critère de validation des modèles de source résultats de l'analyse des données de la campagne 1 réalisée avec UNMIX.* dans ce run le manganèse n'a pas été utilisé.	181
---	------------

Tableau n° IV-5 : Coefficients de corrélation au carré entre les concentrations mesurées et celles estimées par UNMIX des modèles C1B et C résultats de l'analyse des données de la campagne 1.	181
---	------------

Tableau n° IV-6 : composition élémentaire des profils des sources du modèle C1B	182
---	------------

Tableau n° IV - 7 : Composition élémentaire des profils des sources du modèle C1C.	183
--	------------

Tableau n° IV-8 : Critère de validation du modèle résultat de l'analyse des données de la campagne 2 réalisée avec UNMIX	184
--	------------

Tableau n° IV-9 : Coefficients de corrélation au carré entre les concentrations mesurées et celles estimées par UNMIX modèle C2A.	184
---	------------

Tableau n° IV – 10 : Composition élémentaire des profils des sources du modèle C2A.	185
---	------------

CHAPITRE V

Tableau n°V-1 : Descriptif des moyens d'analyses pour l'approche physique de la spéciation des ML	194
---	------------

Tableau n°V-2 : Description des différents échantillons utilisés et des techniques analytiques qui leur sont appliquées. * Extractions séquentielles	195
--	------------

Tableau n°V-3 : récapitulatif des différents protocoles d'extraction séquentielles.	198/199
---	----------------

Tableau n°V-4 : Descriptif des différents échantillons utilisés pour la détermination des rapports isotopiques de plomb.	204
--	------------

Tableau n°V-5 : Taux de recouvrement élémentaires des extractions séquentielles réalisées sur les cendres sous filtre à manche de l'incinérateur de Toulon	207
--	------------

Tableau n°V-6 : Pourcentage moyen des concentrations élémentaires dans les différentes fractions des extractions séquentielles faites sur les filtres de l'impacteur en cascade HVS.	211
--	------------

Tableau n°V-7 : Pourcentage moyen de la fraction échangeable du baryum en fonction de la granulométrie des particules.	214
--	------------

Tableau n°V-8 : Compositions isotopiques de cendres d'usine d'incinération d'ordures ménagères en France et à l'étranger	236
--	------------

Tableau n°V-9 : Fractions majoritaires selon les éléments dans les cendres et les filtres de l'impacteur en cascade HVS	240
---	------------

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Tableau n°1 : Principaux résultats de la méthode XAS	253
--	------------

LISTE DES CARTES

CHAPITRE II

carte n° II-1 : Carte géologique de Toulon	Annexe A
Carte n°II-2 : Extrait de la Carte IGN de Toulon et sa région.	68
Carte n°II-3 : Carte de simulation de la zone d'influence du panache de particules de plomb de l'UIOM de Toulon, modélisation ADMS3 (INERIS donnée 2000)	79
Carte n°II-4 : Carte de simulation de la zone d'influence du panache de PM ₁₀ de l'UIOM de Toulon, modélisation ADMS3 (INERIS donnée 2000)	79
Carte n°II-5 : Localisation des sites de prélèvement en fonction de la zone d'influence du panache (PM ₁ de plomb) de l'UIOM de Toulon.	80

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

CHAPITRE II

Photo n° II-1 : le Partisol Plus	84
Photo n° II-2 : impacteur en cascade basse pression Dékati	87

LISTE DES ABREVIATIONS

ML	Métaux lourds
UIOM	Usine d'incinération d'ordures ménagères
OM	Ordures ménagères
CMB	Chemical mass balance
ICP-AES	Spectrométrie d'absorption atomique induit par couplage plasma
AAS	Spectrométrie d'absorption atomique
ES	Extraction séquentielle
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
XAS	Spectrométrie d'absorption des rayons X
TIMS	Spectrométrie de masse à thermo-ionisation



ANNEXES







ANNEXE A :

Carte géologique de Toulon

Edition BRGM Service Géologique National

1/50000

1958 2^e édition

Fz Alluvions modernes	Cza Cénomanien inférieur Grès et sables	TERRAINS MÉTAMORPHIQUES
Rs Argiles de décalcification	 Bauxite	Série des Maures <i>Groupe du Fenouillet</i>
Mz Dunes récentes et cordons littoraux	 P6 - Clansayésien - Aptien marneux P6b - Clansayésien - Albien Calcaires et grès P6a - Aptien marneux	X_q Quartzites
Fy Alluvions de la basse terrasse : Würm récent	Ps Aptien calcaire	X_c Quartzophyllades cendrées
Ly Limons (Würm)	PsL Barremien à faciès urgonien	X_p Phanites
Py Epanchages de cailloutis de piedmont (Würm)	Ps-2 Hauteriviens - Valanginiens Calcaires et calcaires marneux	X_{pc} Calcschistes, calcaires recristallisés
PLy Cailloutis et limons non distingués (Würm)	J^a Portlandien supérieur calcaire	X_{sc} Schistes à limonite ou chloritoïde
CEy Grès éoliens (Würm)	J^b Jurassique supérieur dolomitique	X_{sl} <i>Groupe du Loil</i> Schistes, quartzites gréseux
E Éboulis cryoclastiques, éboulis en masse : âges divers	J^{2b} Bathonien calcaire	A Amphibolite
 Loupes de glissement anciennes	J^{2a-1b} Bajocien - Bathonien marneux	Série du Cap Sicié X_s
Lxy Limons rubifiés (Interglaciaire Riss-Würm)	J^{1a-1b-4} Bajocien inférieur calcaire Lias supérieur et moyen	Série de Fabrègas Phyllades et quartzophyllades
Fx Alluvions de la moyenne terrasse (Rias)	I₂ Hettangien Calcaires et dolomies	X_n Phyllades noires
g Oligocène Conglomérats et argiles	I₁ Rhétien Calcaires et calcaires argileux	X_{ar} Arkoses
C6 Valdo-Fuvien Calcaires argileux et ligniteux	TERRAINS SÉDIMENTAIRES (suite)	X₄ Phyllades supérieures de Six-Fours
C4R-C5M Santonien C4R - Calcaire à Rudistes C5M - Marnes	t₉₋₇ Keuper Marnes versicolores gypsifères	X₅ Quartzites
C4M-C5M Passage du Santonien au Coniacien C4M - Marnes C5M - Grès	t₆₋₄ t ₆₋₄ - Muschelkalk t ₆ - Supérieur : calcaires et dolomies t ₅ - Moyen : calcaires et marnes t ₄ - Inférieur : calcaires	X₄ X ₄ - Phyllades inférieures de Six-Fours T ₂ - Tufs basiques métamorphiques
C4R-C5G Coniacien C4R - Calcaire à Rudistes C5G - Grès	t₃₋₁ Trias inférieur "Grès bigarré" et conglomérats	X₁ X ₁ - Schistes verts X ₂ - Poudingues intraterranés
C4R-C5G-C5M Turonien C4R - Calcaire à Rudistes C5G - Grès C5M - Marnes	r Permien Arkoses, grès et pélites	TERRAINS VOLCANIQUES
C4R-C5M Cénomanien supérieur C4R - Calcaire à Rudistes C5M - Marno-gréseux	h Carbonifère Calcaires et schistes	β³ Basalte d'Evenos
		Eβ³ Éboulis à éléments basaltiques
		β¹ β² β ¹ - Basalte de la Colle Noire β ² - Basalte de Sicié
		z Andésite
		 Mylonites



ANNEXE B : Conditions opératoires ICP-AES et Spectrométrie d'Absorption Atomique**Spectrométrie d'émission atomique induite par couplage plasma**

	Longueur d'onde nm	Détecteur [*]	Mode de calcul ^{**}	Temps d'intégration (s)	gainage
Fe	259.94	poly		0.5	G1
Al	396.152	poly		0.5	G1
Ca	393.367	poly		0.5	G1
Na	589.592	mono	Gauss (5/9)	0.5	G2
Mg	279.553	poly		0.5	G1
Mn	257.610	mono	Max (1/5)	2	G1
Zn	213.856	mono	Max (1/5)	2	G1
Cu	213.598	mono	Max (1/5)	2	G1
Ba	455.403	mono	Max (1/5)	2	G1
Ti	337.280	mono	Max (1/5)	2	G1

Puissance Plasma : 1100W

Vitesse de pompe : 20 tours/min, 1.5 mL/min

Pression de nébulisateur 2.6 bar

Débit du nébulisateur 0.70 l/min

Gaz de gainage :

G1 : 0.2 l/min

G2 : 0.4 l/min

Débit du gaz plasmagène : 12 l/min

Nébulisateur tangentiel en téflon

Fente : 15*20 µm

Détecteur^{*} :

Poly : polychromateur analyse simultanée

Mono : monochromateur analyses séquentielles

Mode de calcul^{**} :

(5/9) 5 points de calcul sur 9 points de mesure en mode gaussien

(1/5) 1 point de calcul sur 5 points de mesure en mode maximum

Spectrométrie d'absorption atomique mode flamme

Le potassium : K

longueur d'onde 766.5 nm

courant de lampe 10mA

tension 380V

flamme Air-C₂H₂

pression du gaz oxydant 160kPa

débit gaz oxydant 15 l/min

débit de gaz 1.9 l/min

temps de mesure 5s

constante de temps 1s

mode de calcul : maximum de la hauteur de pic

Spectrométrie d'absorption atomique mode four

	Cd	Pb	V
Longueur d'onde (nm)	228.8	283.3	318.4
Tension de lampe (V)	440	540	390
Courant de lampe (mA)	7.5	7.5	12.5
Volume injecté (µl)	20	20	20
Contrôle de température	optique	optique	optique
Constante de temps (s)	0.1	0.1	0.1
Mode mesure	Maximum de hauteur de pic	Maximum de hauteur de pic	Maximum de hauteur de pic

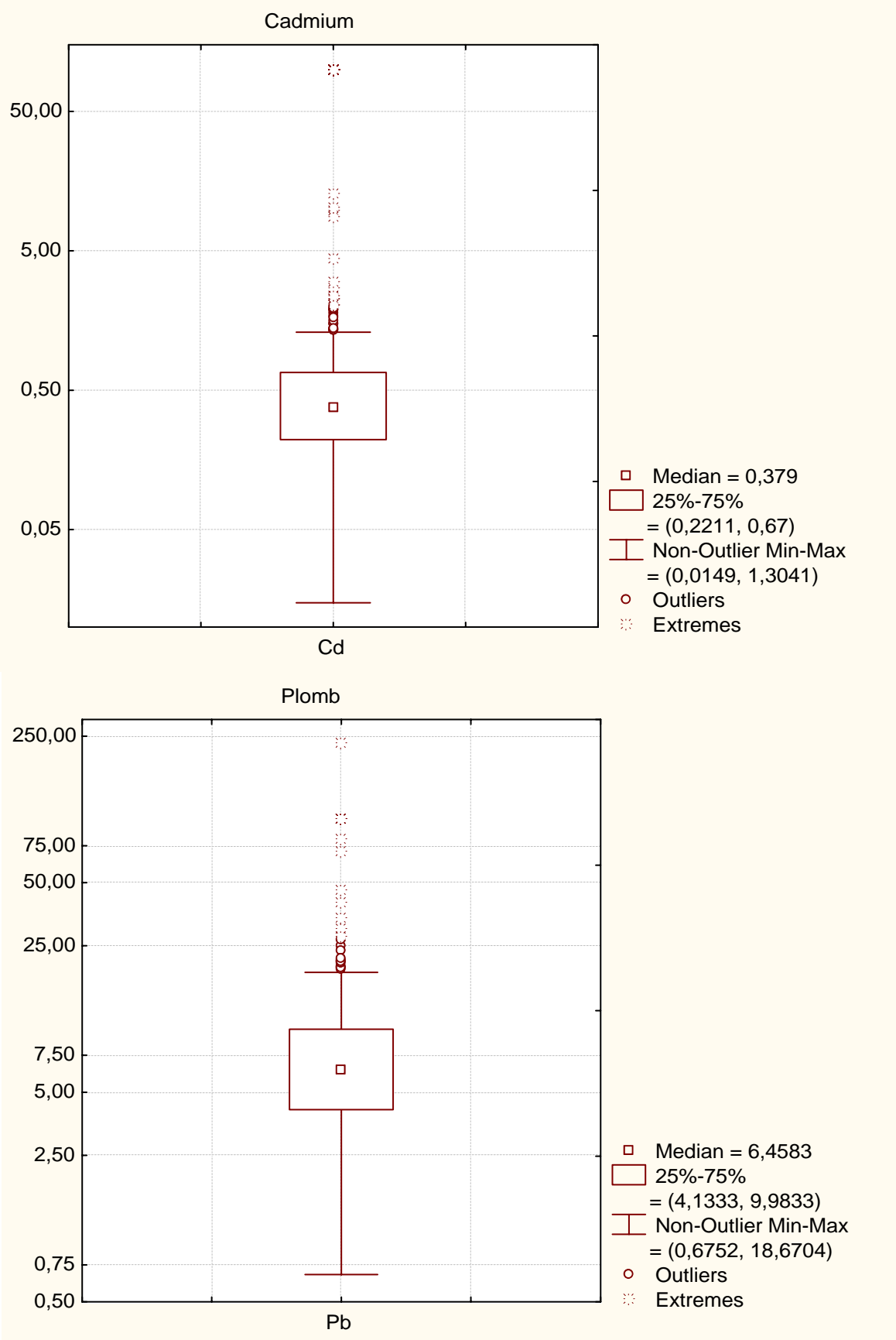
Programme de montée en température

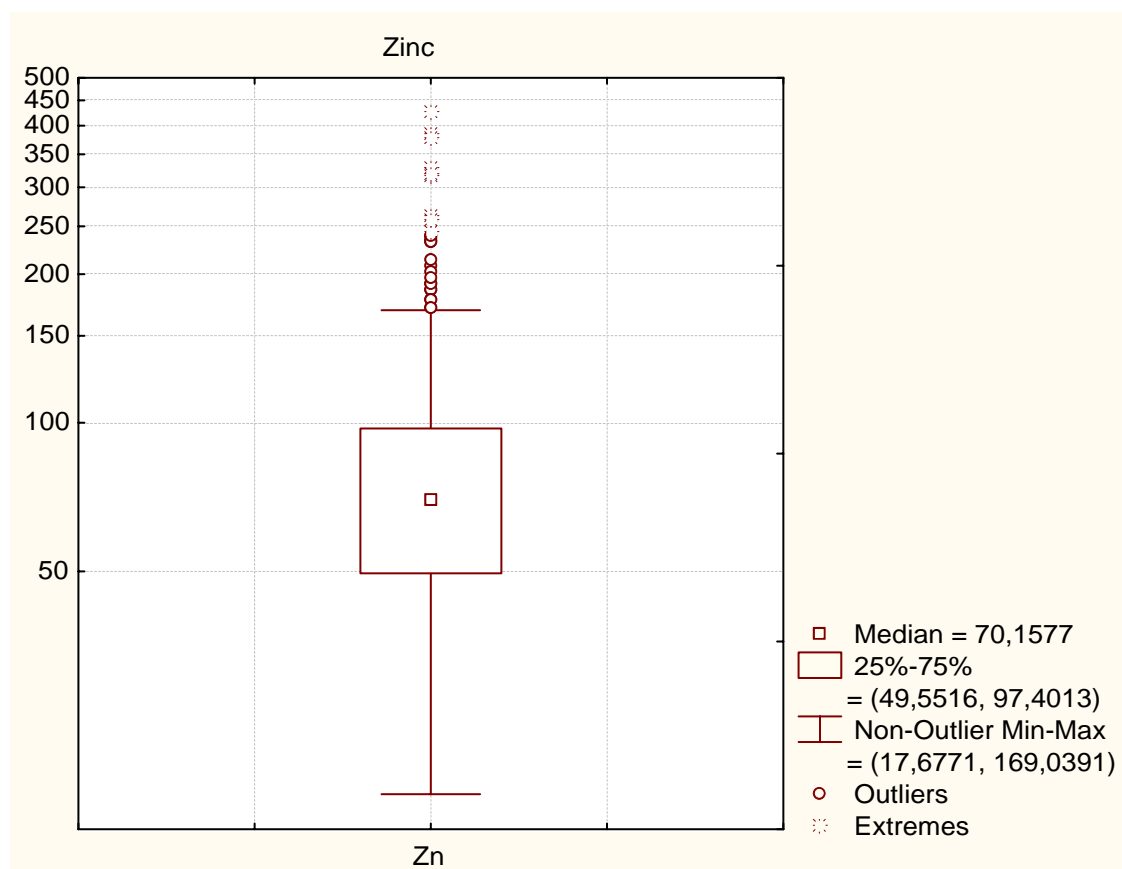
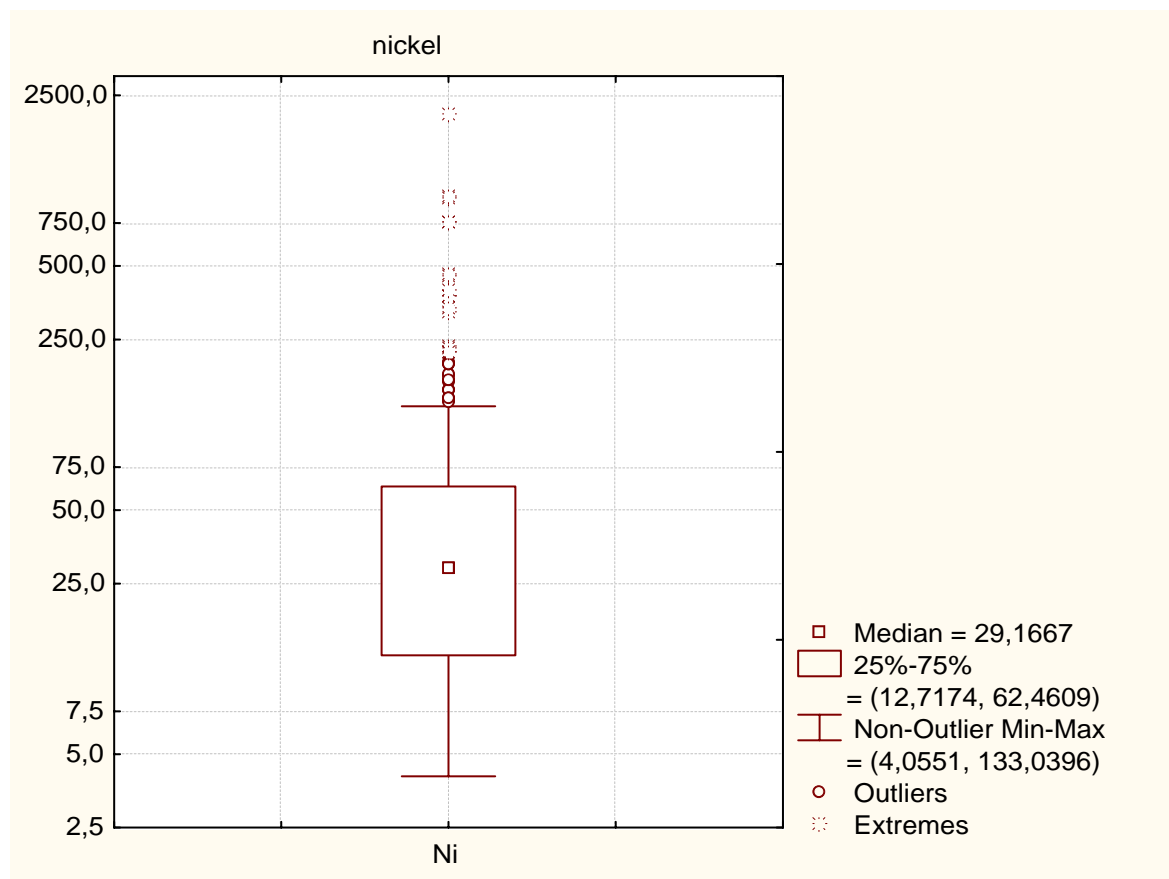
Cd	étape	Température (°C)		Temps (s)		Débit de gaz (mL/min)
		début	fin	rampe	constant	
1	Séchage	80	140	40		200
2	Réduction en cendre	300	300	30		200
3	Atomisation	1500	1500		10	30
4	Nettoyage	1800	1800		4	200
5	Refroidissement				5	200

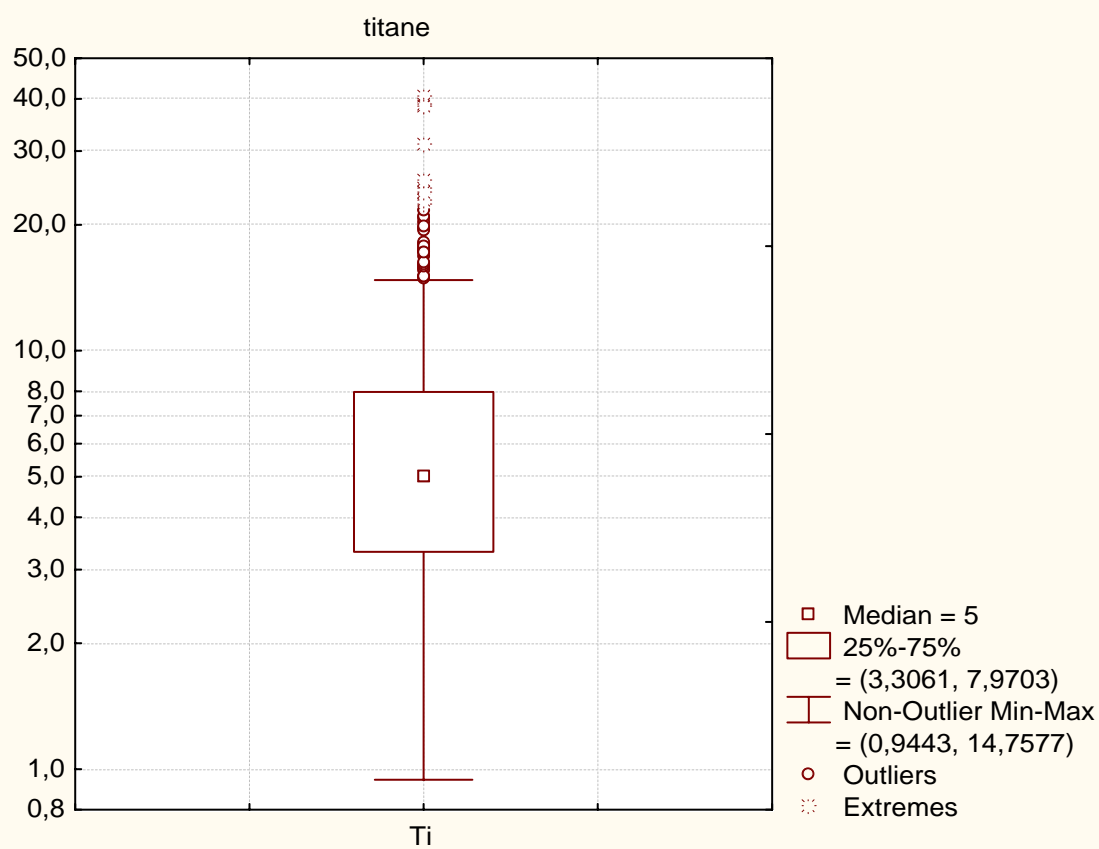
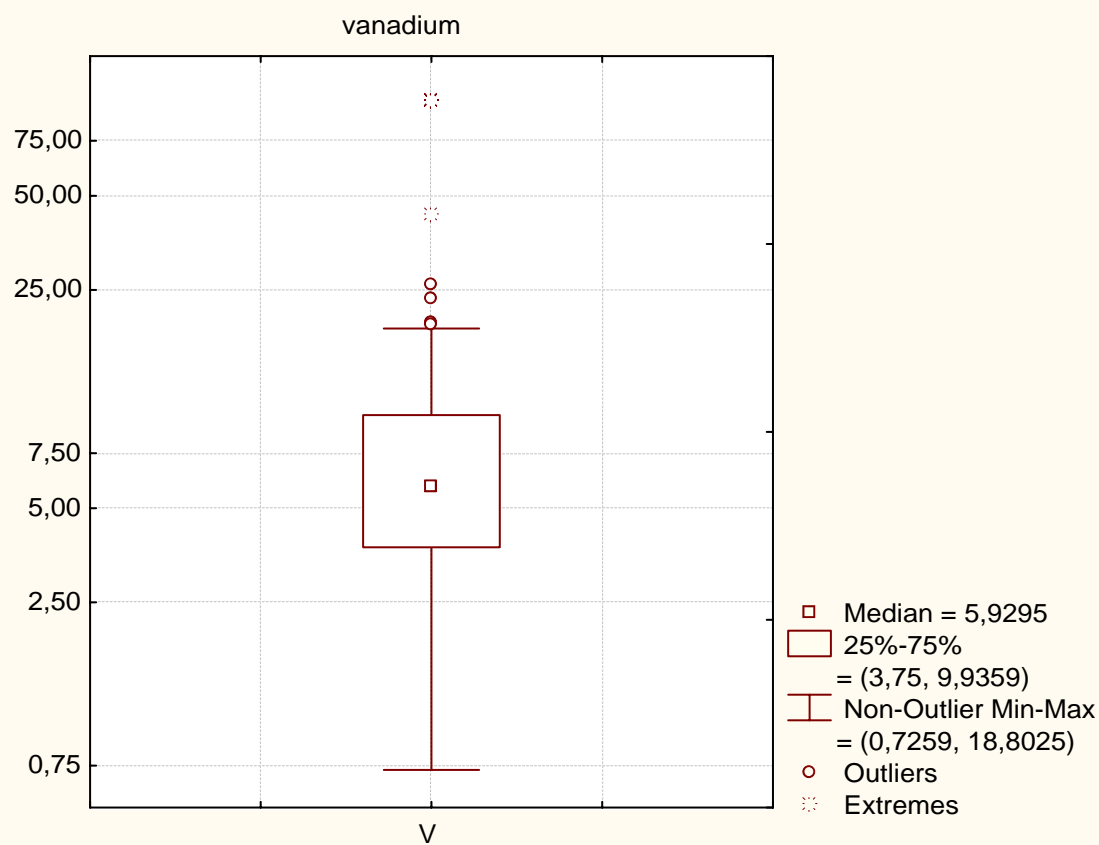
Pb	étape	Température		temps		Débit de gaz (mL/min)
		début	fin	rampe	constant	
1	Séchage	80	140	40		200
2	Réduction en cendre	400	400	30		200
3	Atomisation	2000	2000		10	30
4	Nettoyage	2200	2200		4	200
5	refroidissement				5	200

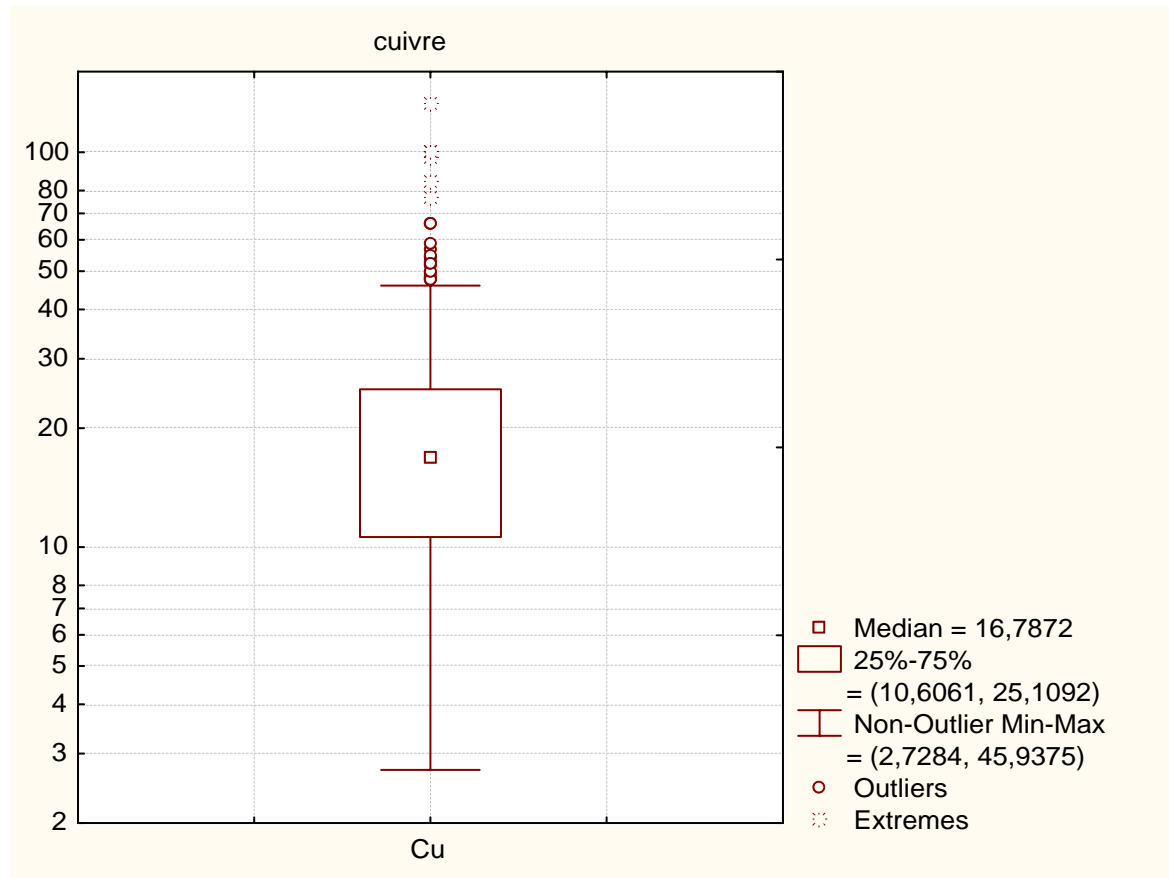
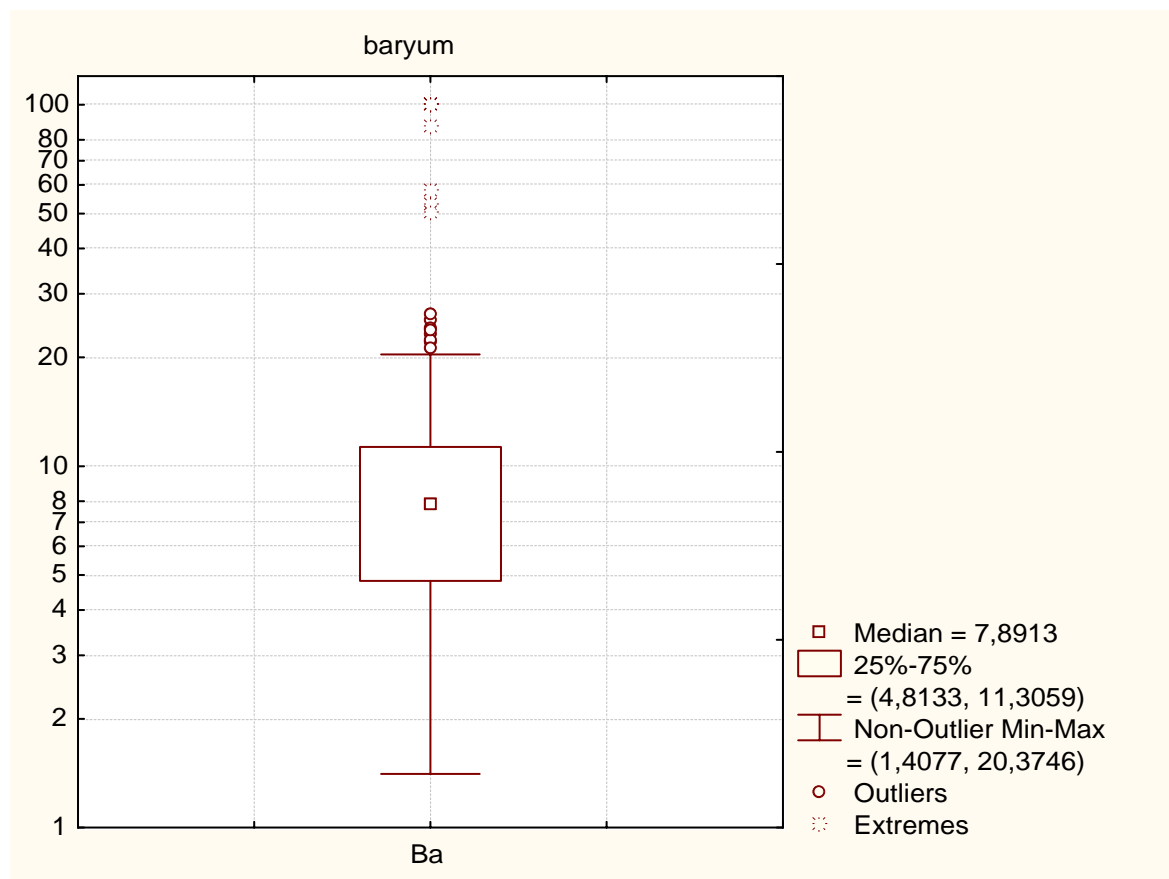
V	étape	Température		temps		Débit de gaz (mL/min)
		début	fin	rampe	constant	
1	Séchage	80	140	40		200
2	Réduction en cendre	900	900	30		200
3	Atomisation	2700	2700		10	30
4	Nettoyage	2800	2800		4	200
5	refroidissement					200

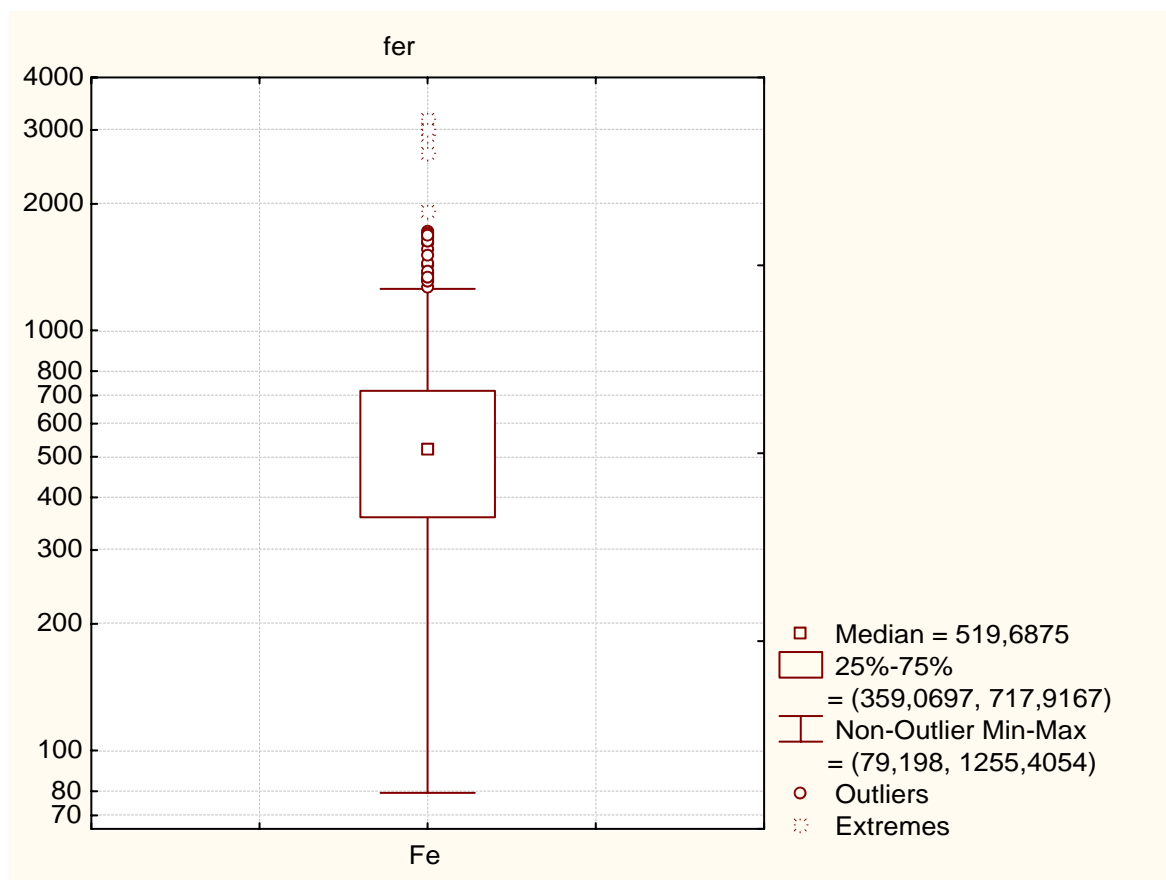
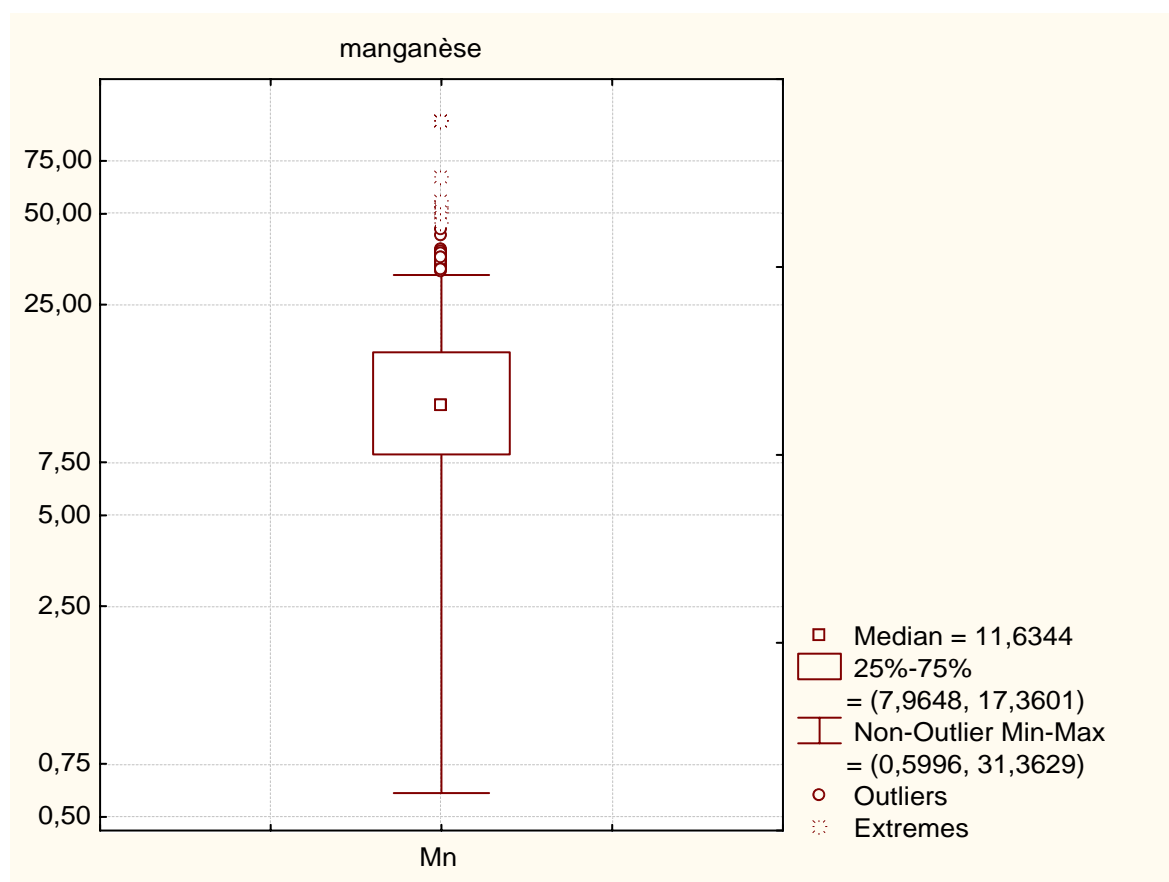
ANNEXE C : boîtes à moustache réalisées à partir des données de concentrations du Partisol Plus afin de repérer les valeurs aberrantes.

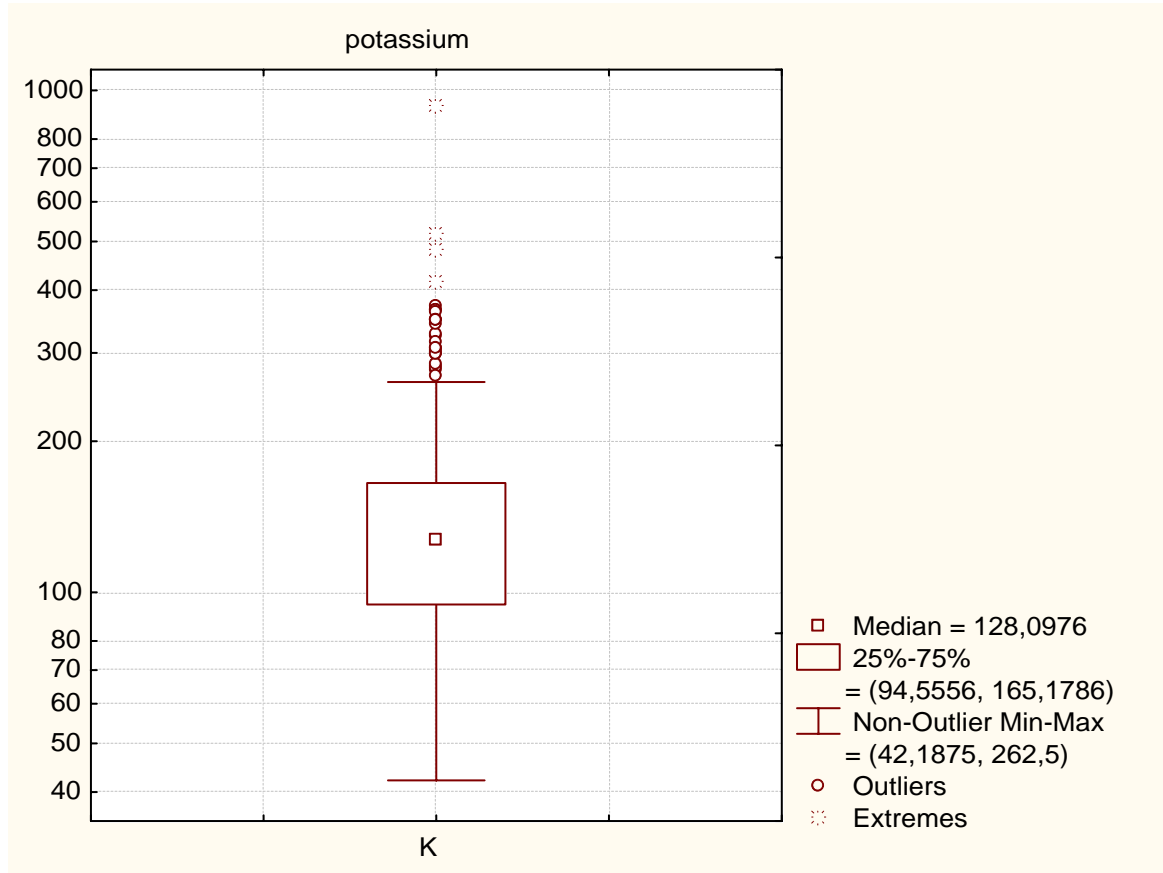
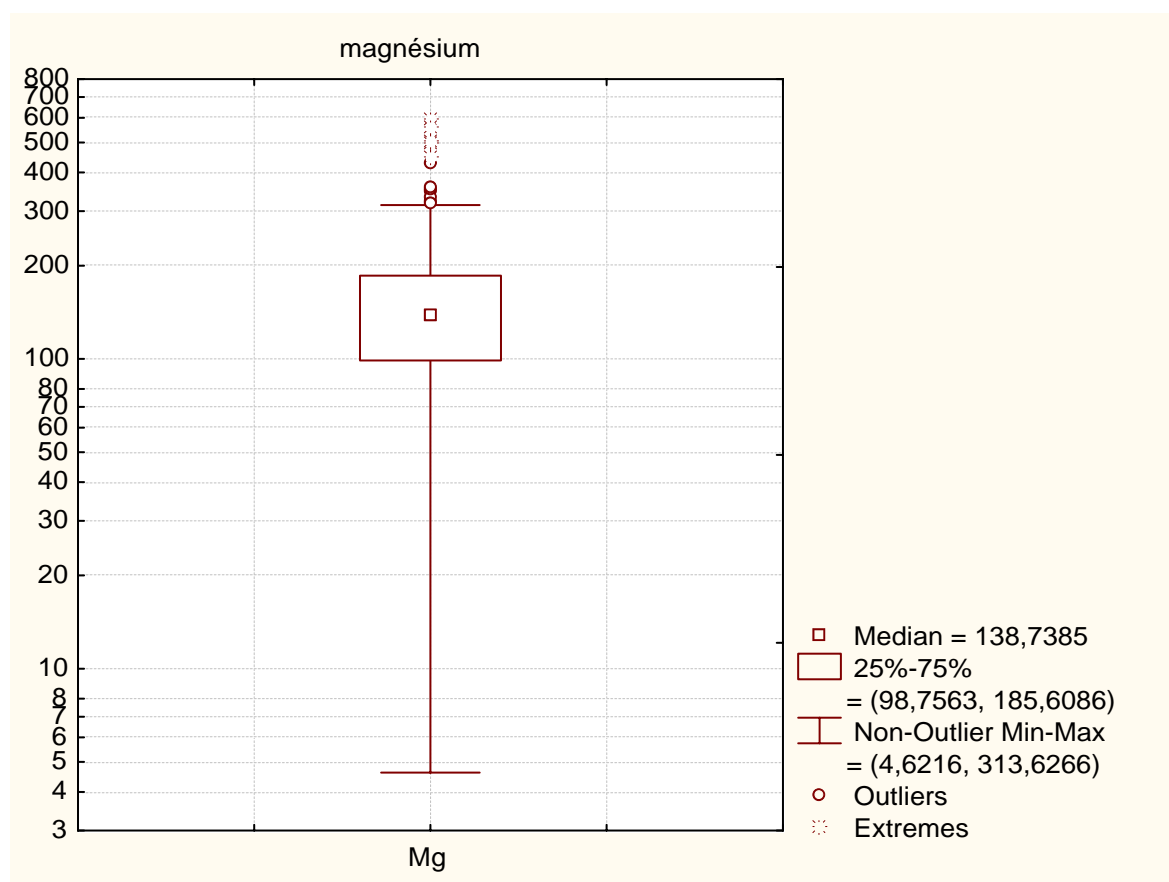


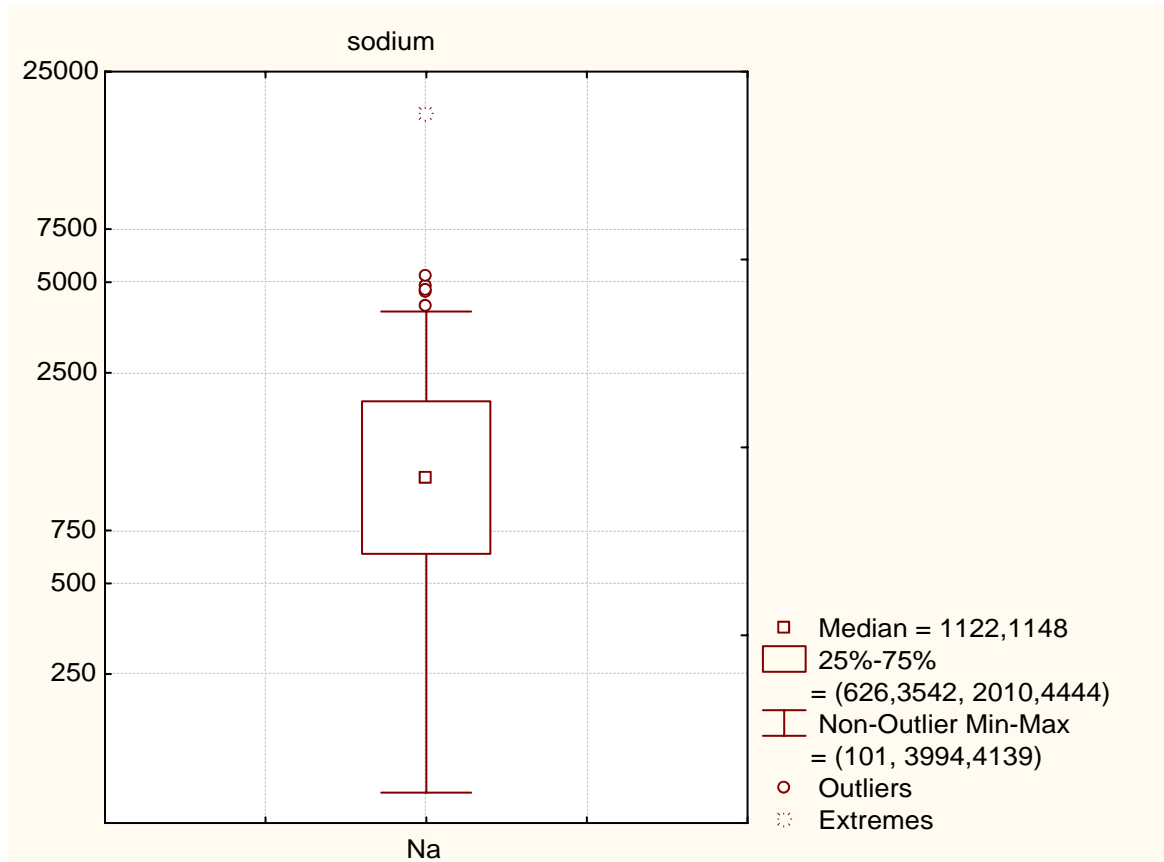
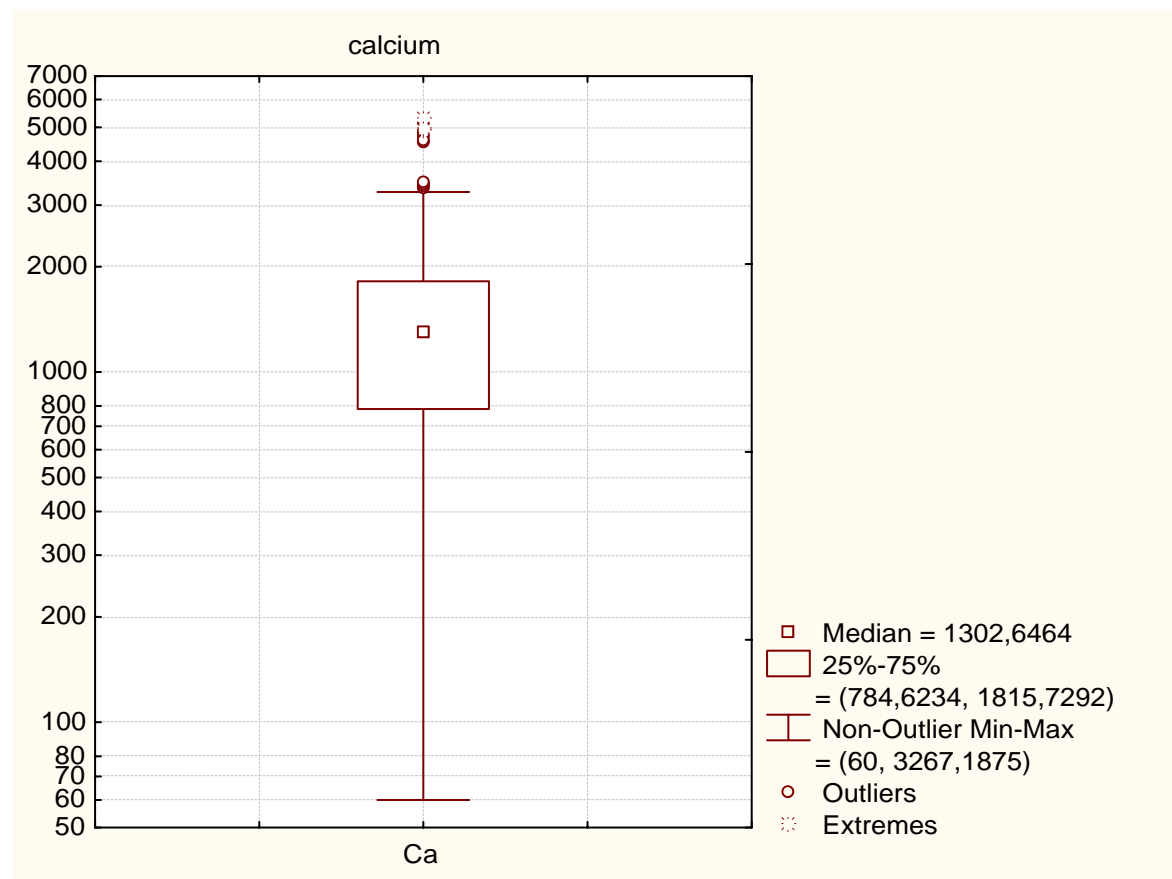


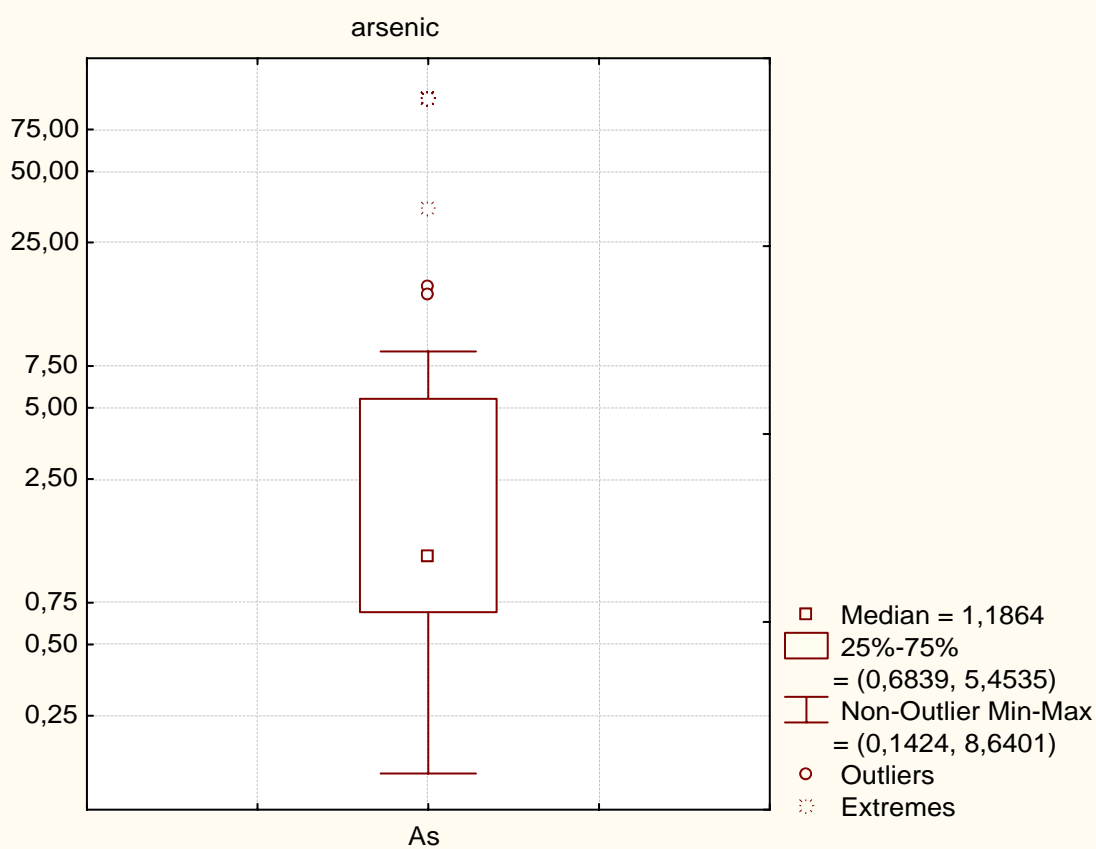
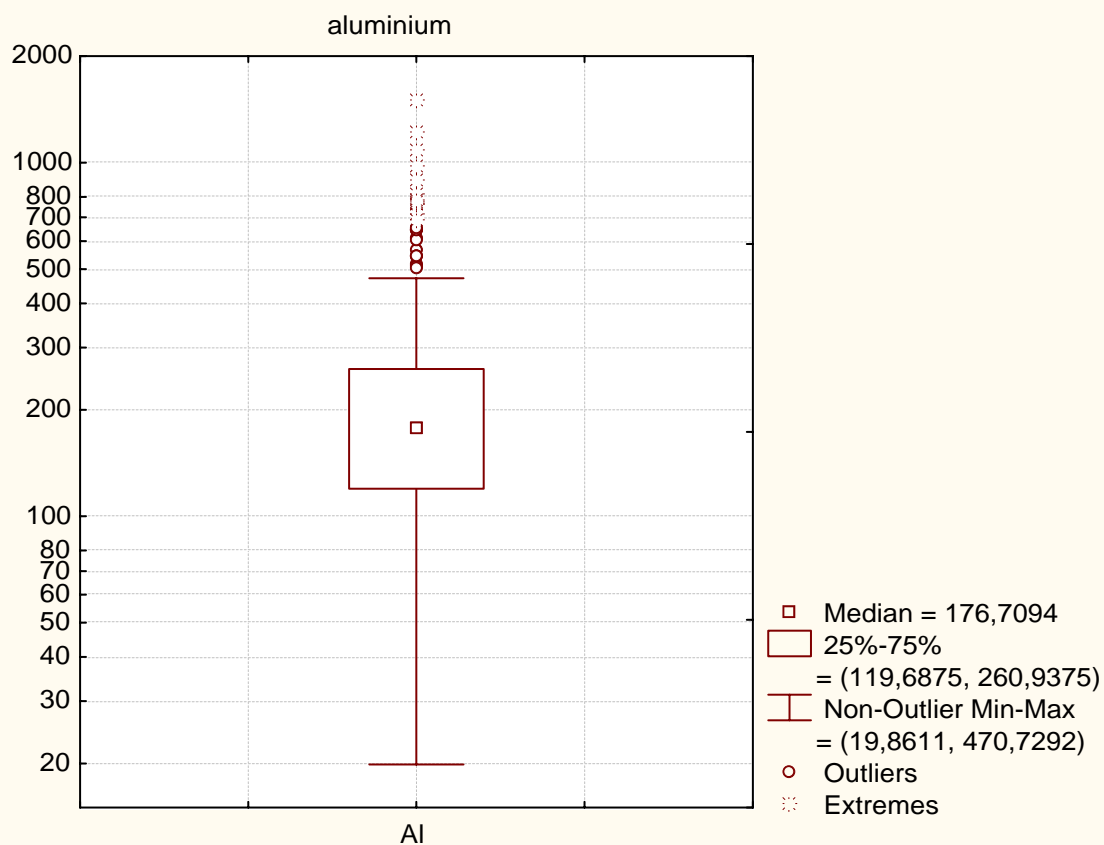


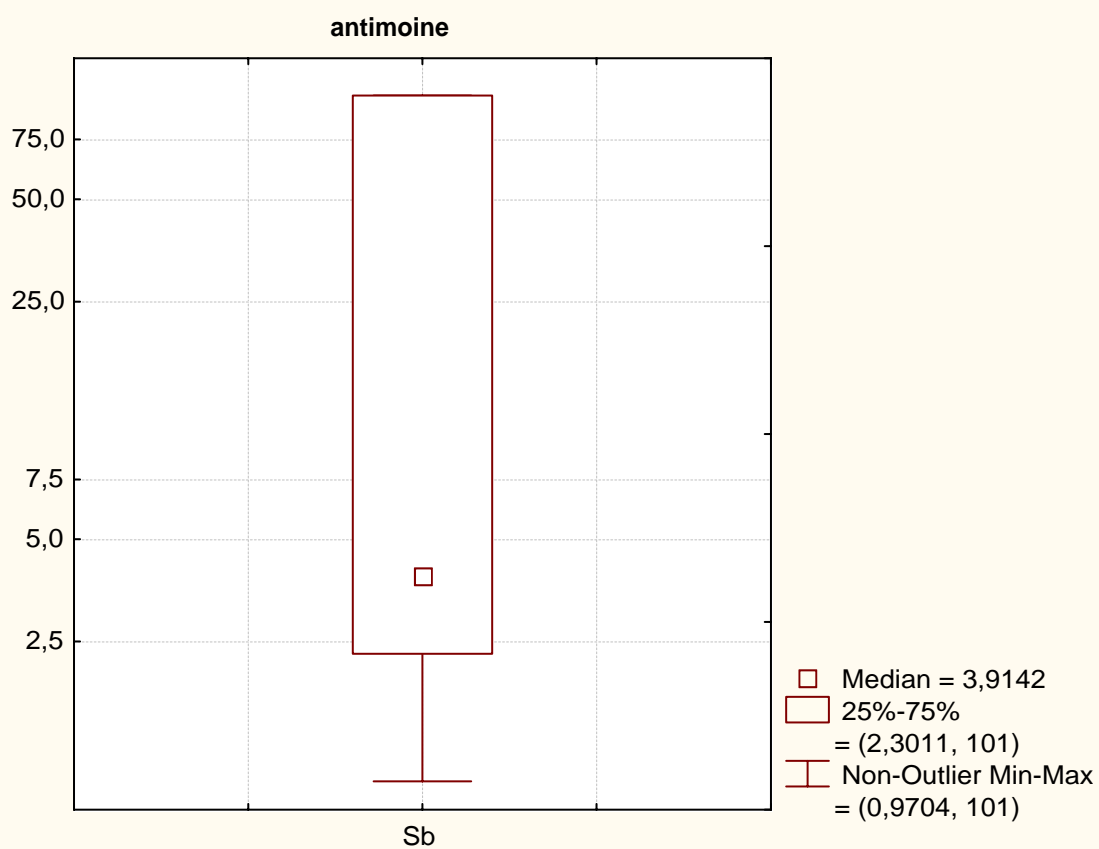
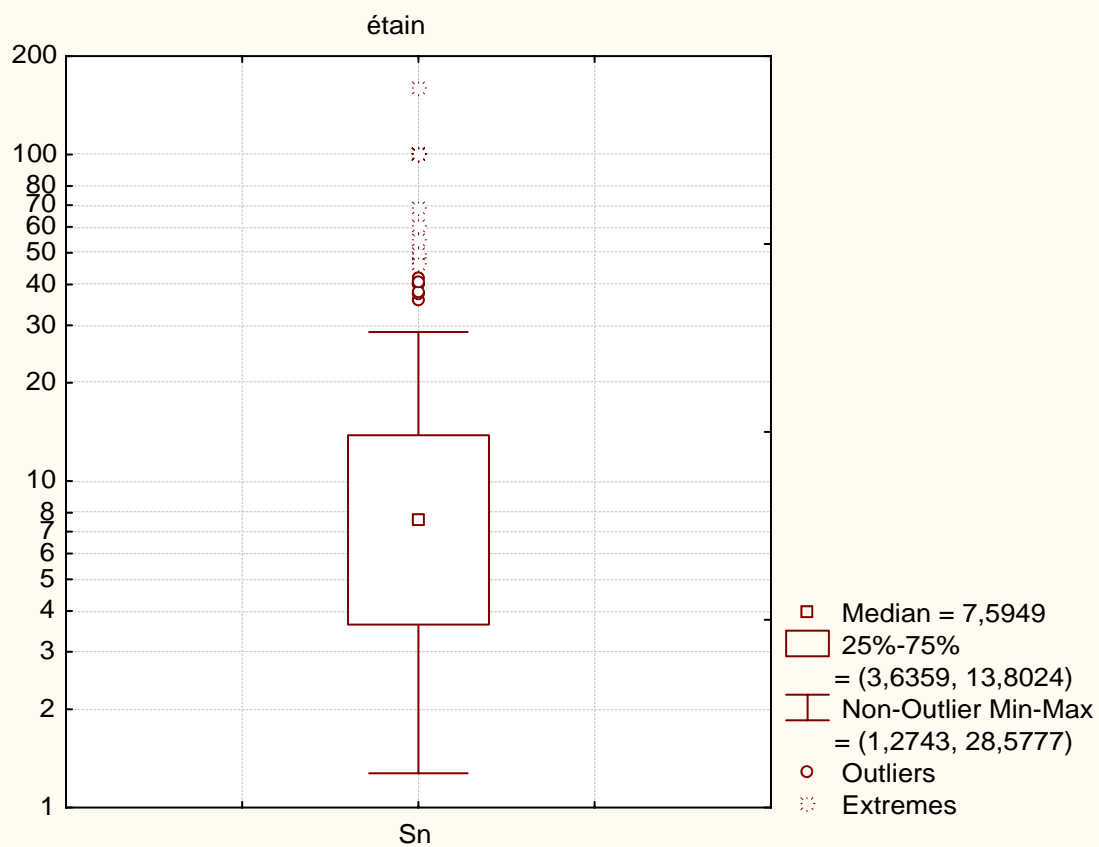




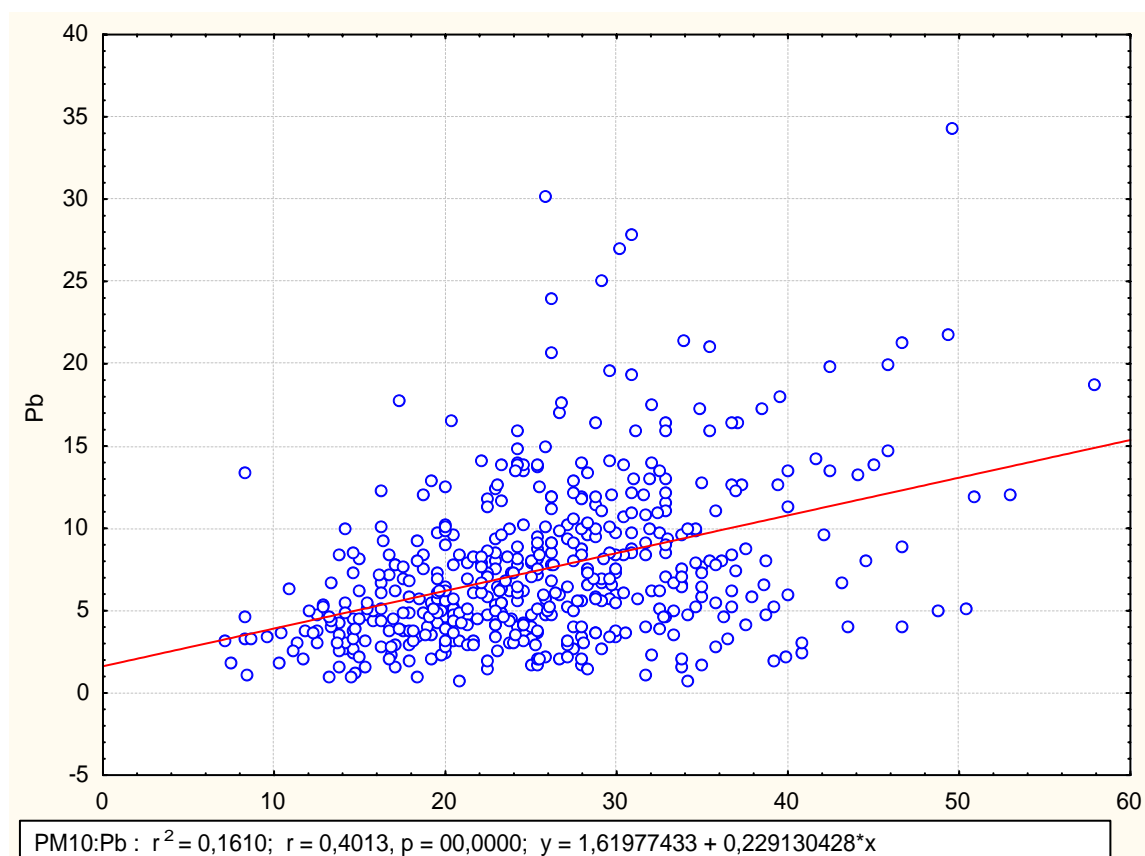
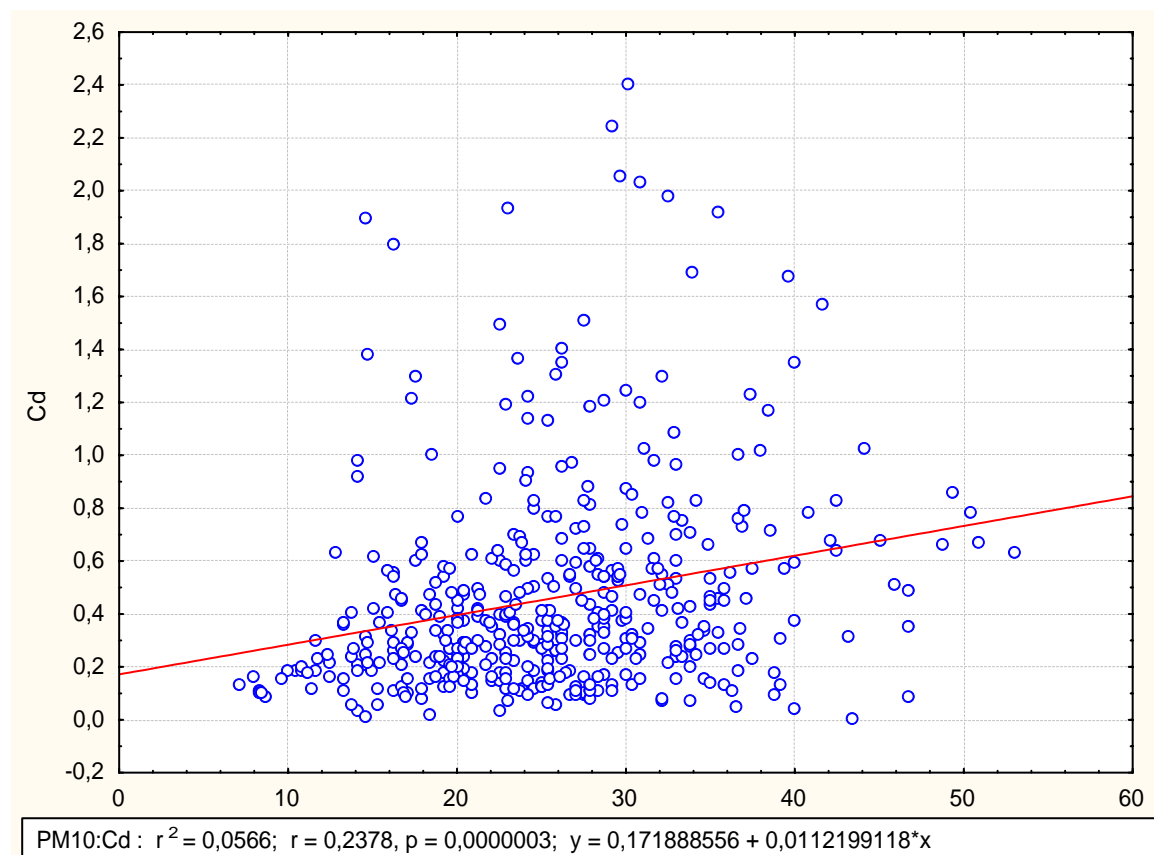


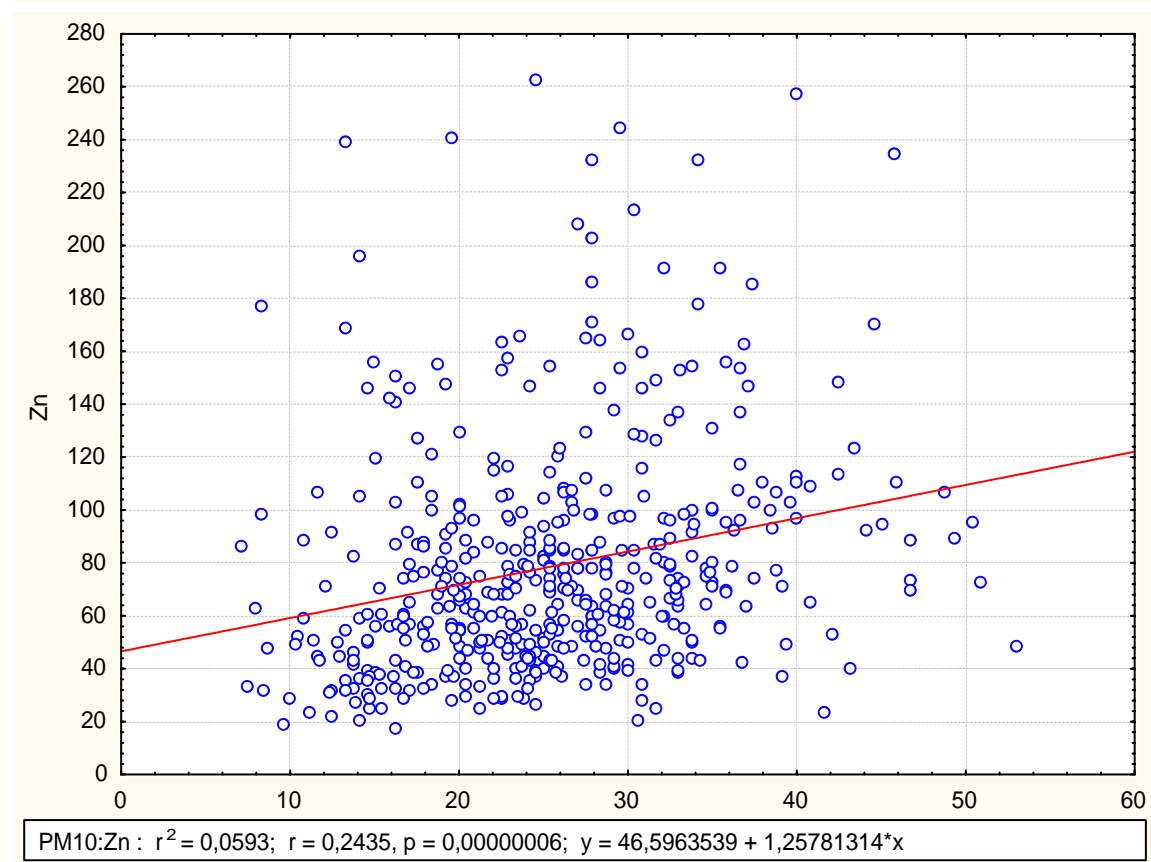
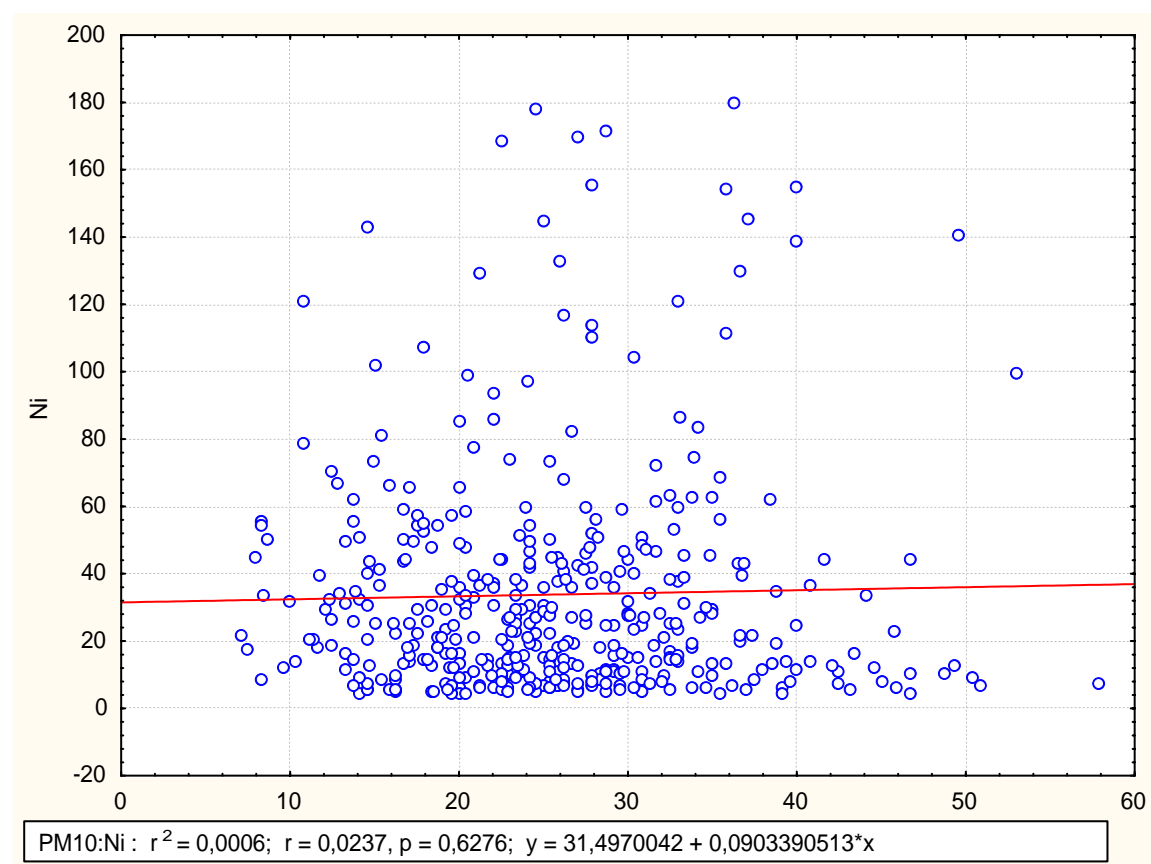


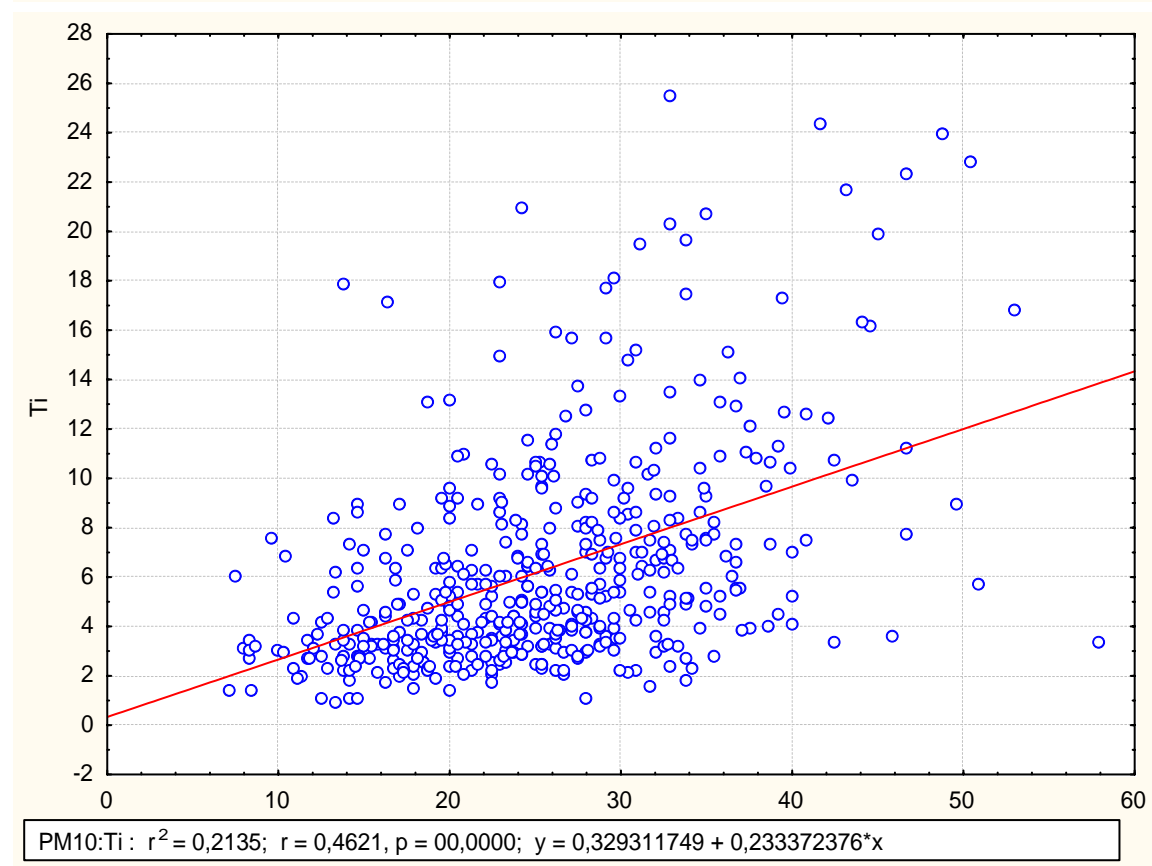
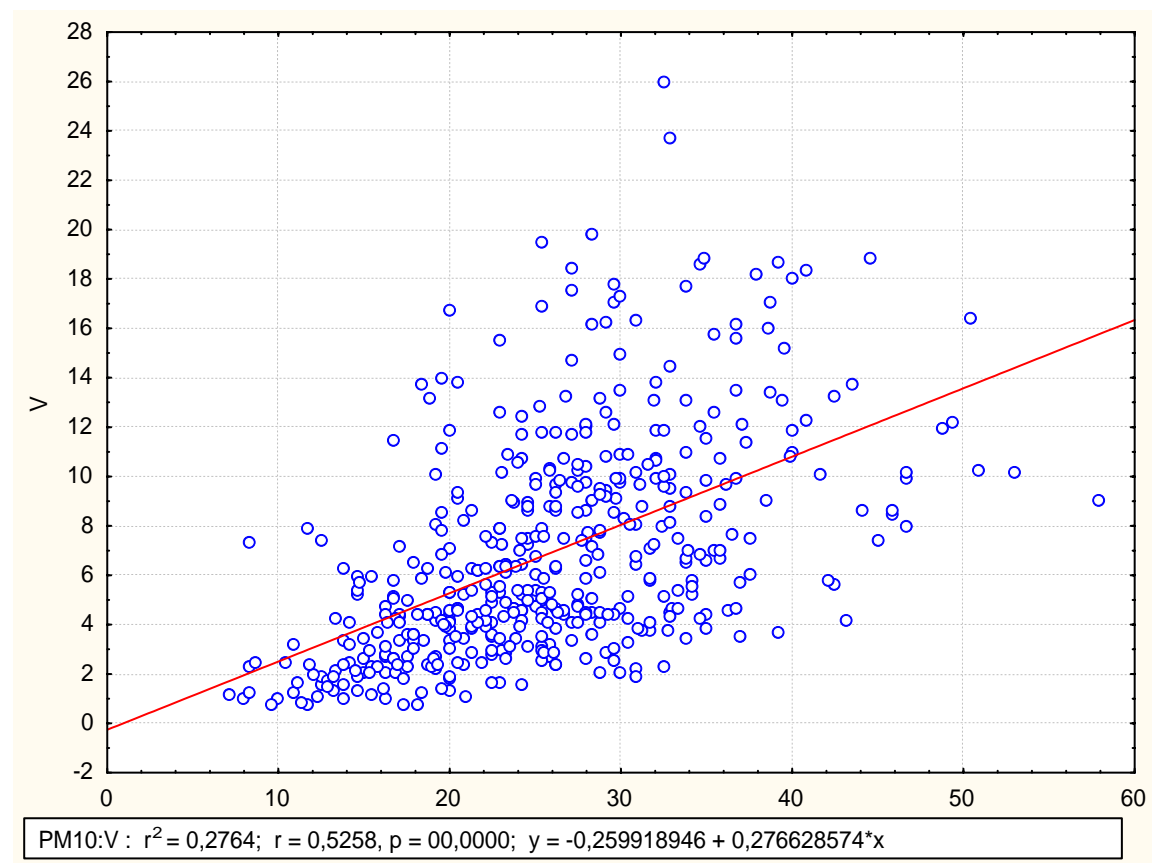


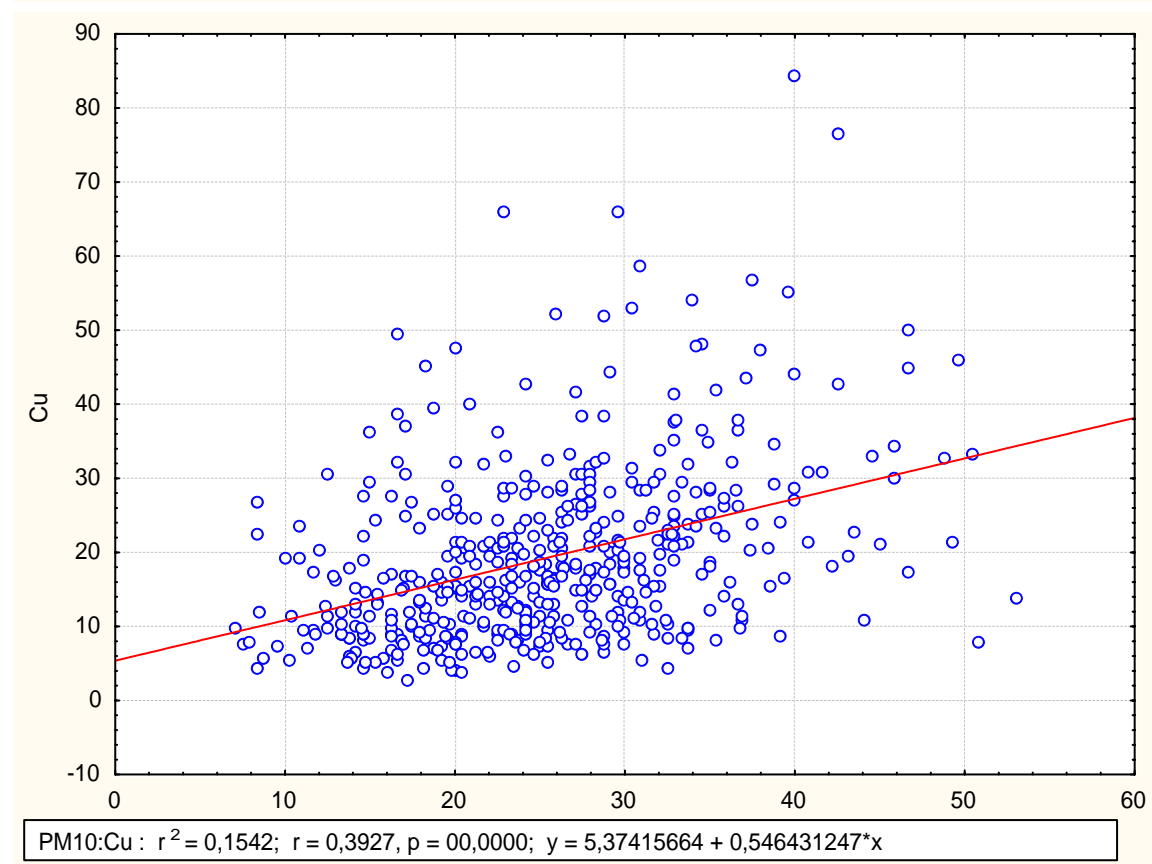
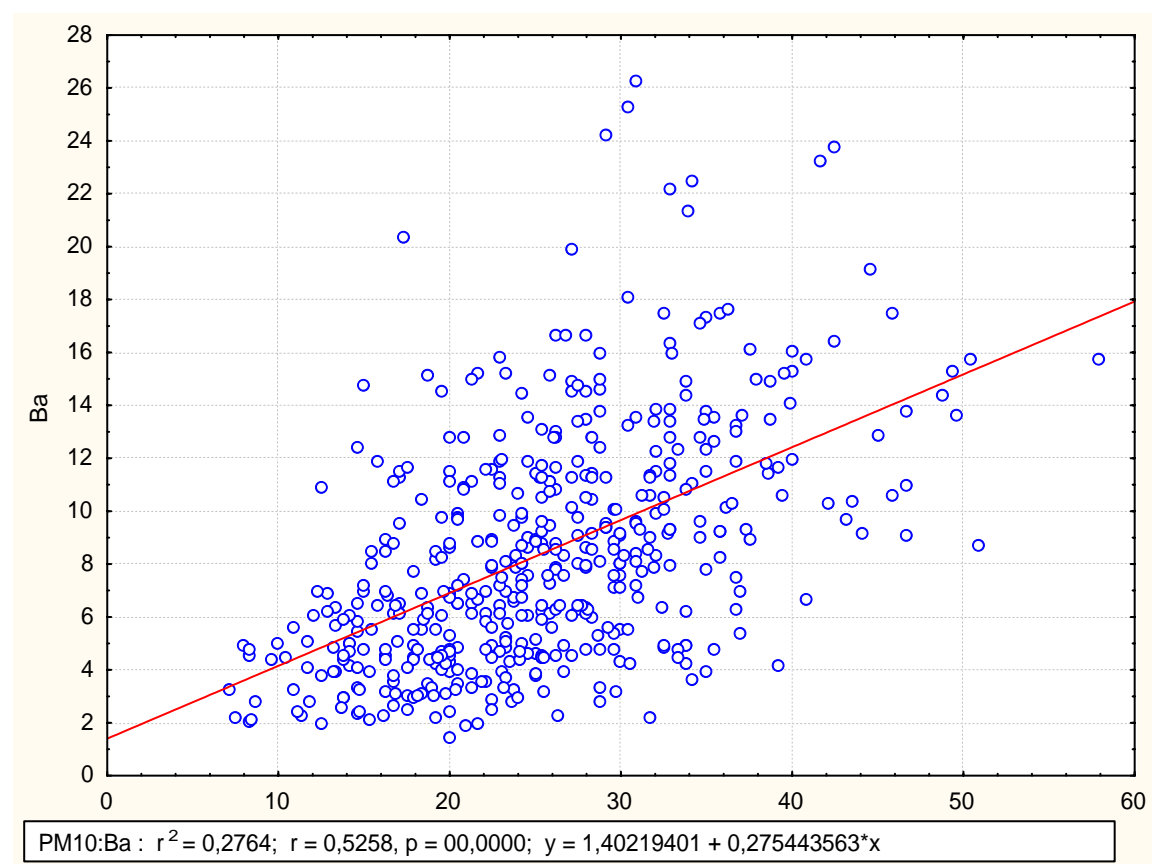


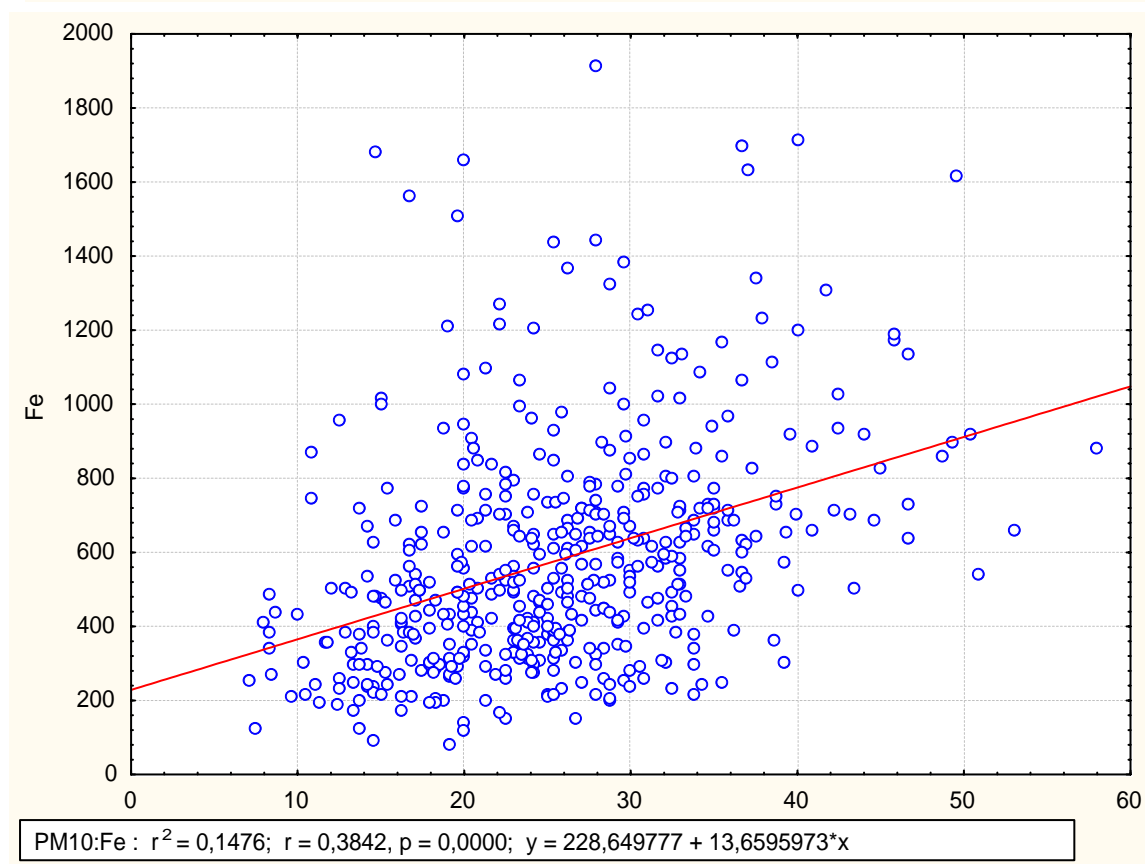
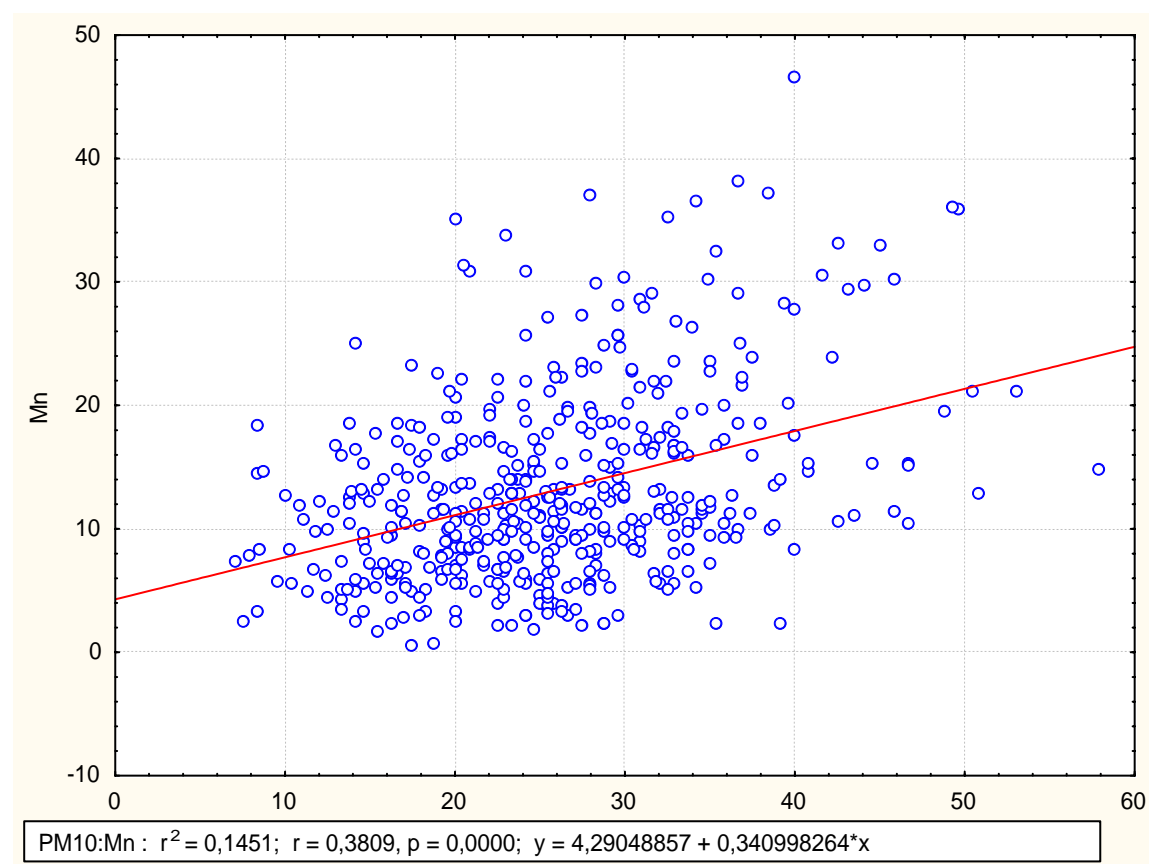
ANNEXE D : Sélection des données de concentrations élémentaires (Partisol Plus) : relations éléments/PM₁₀ « nettoyage » du set de données (on enlève les valeurs extrêmes isolées et on conserve les autres révélatrice peut être d'une sources).

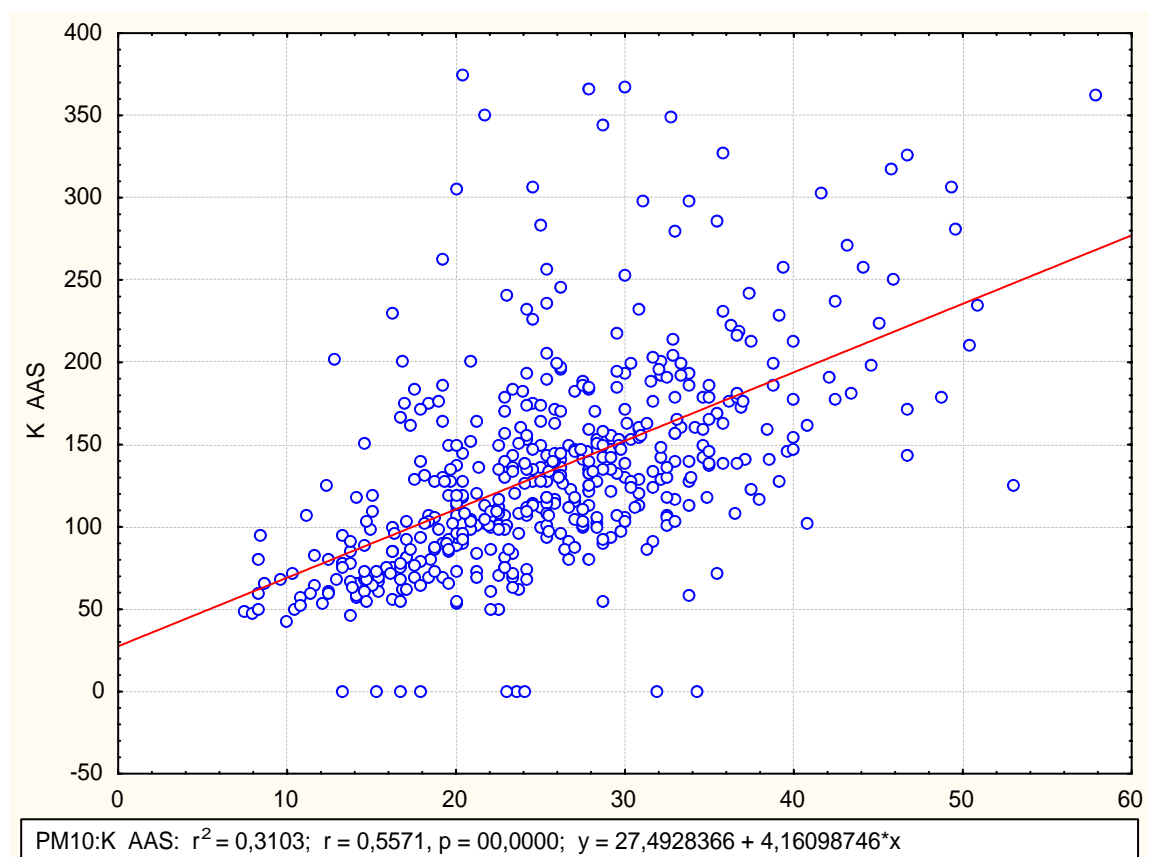
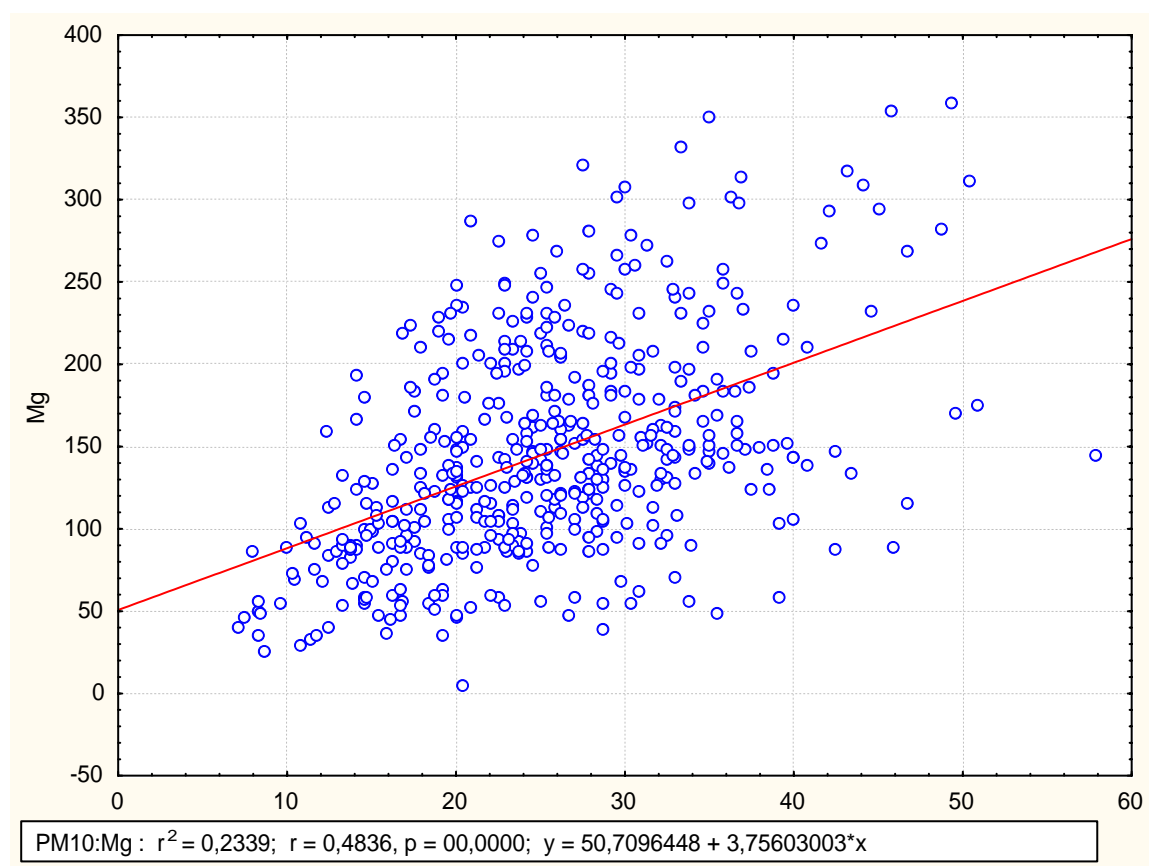


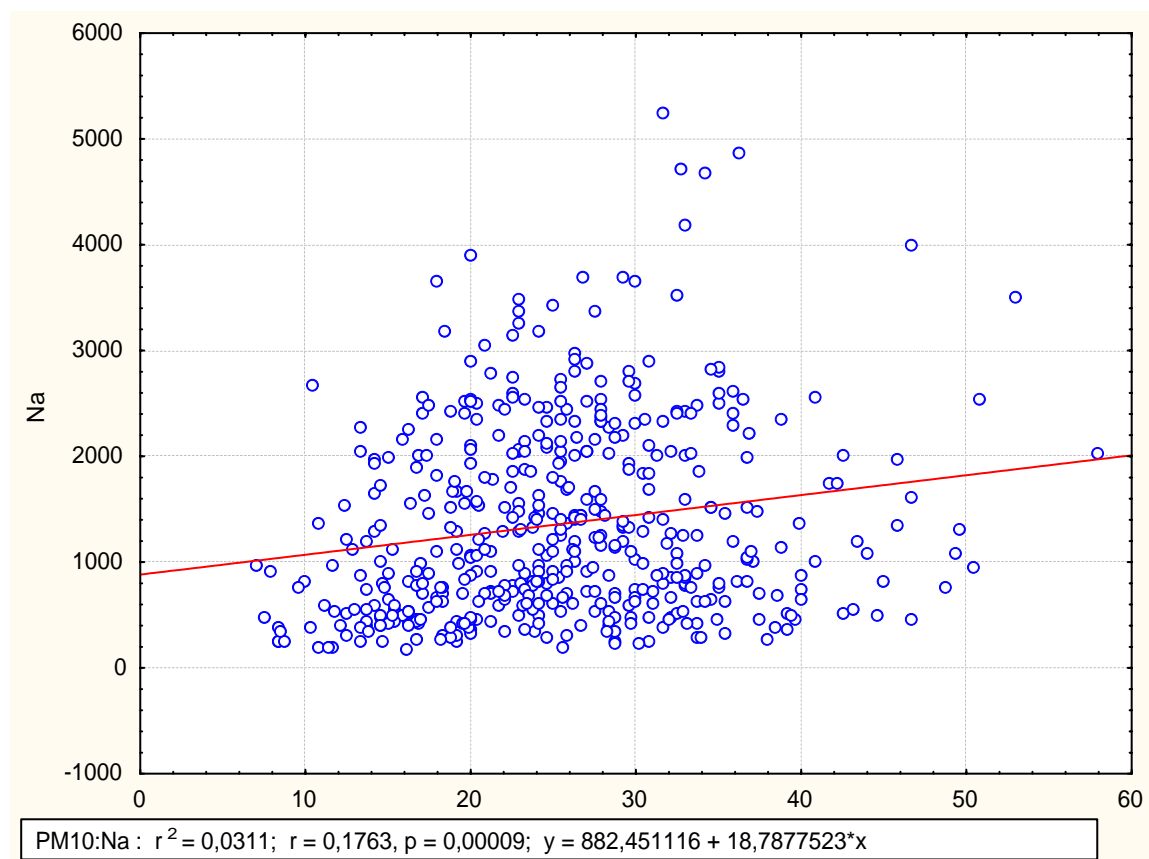
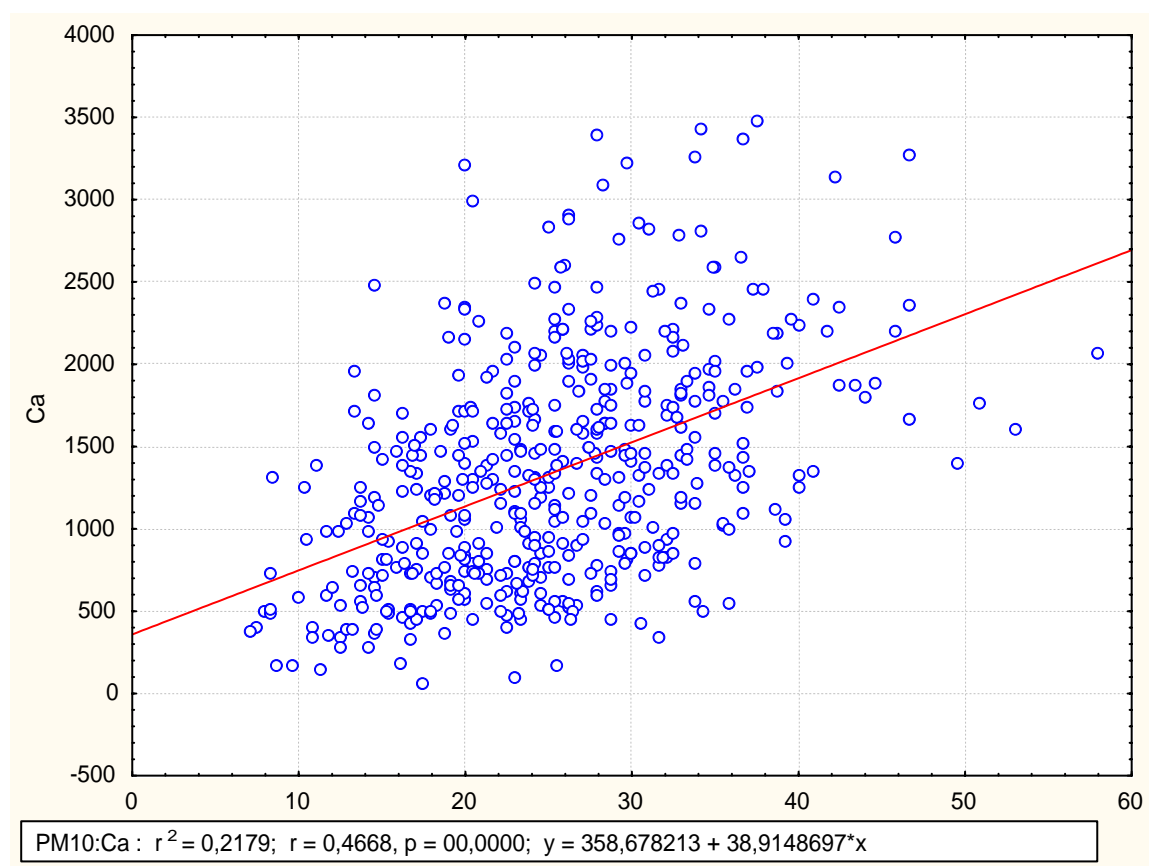


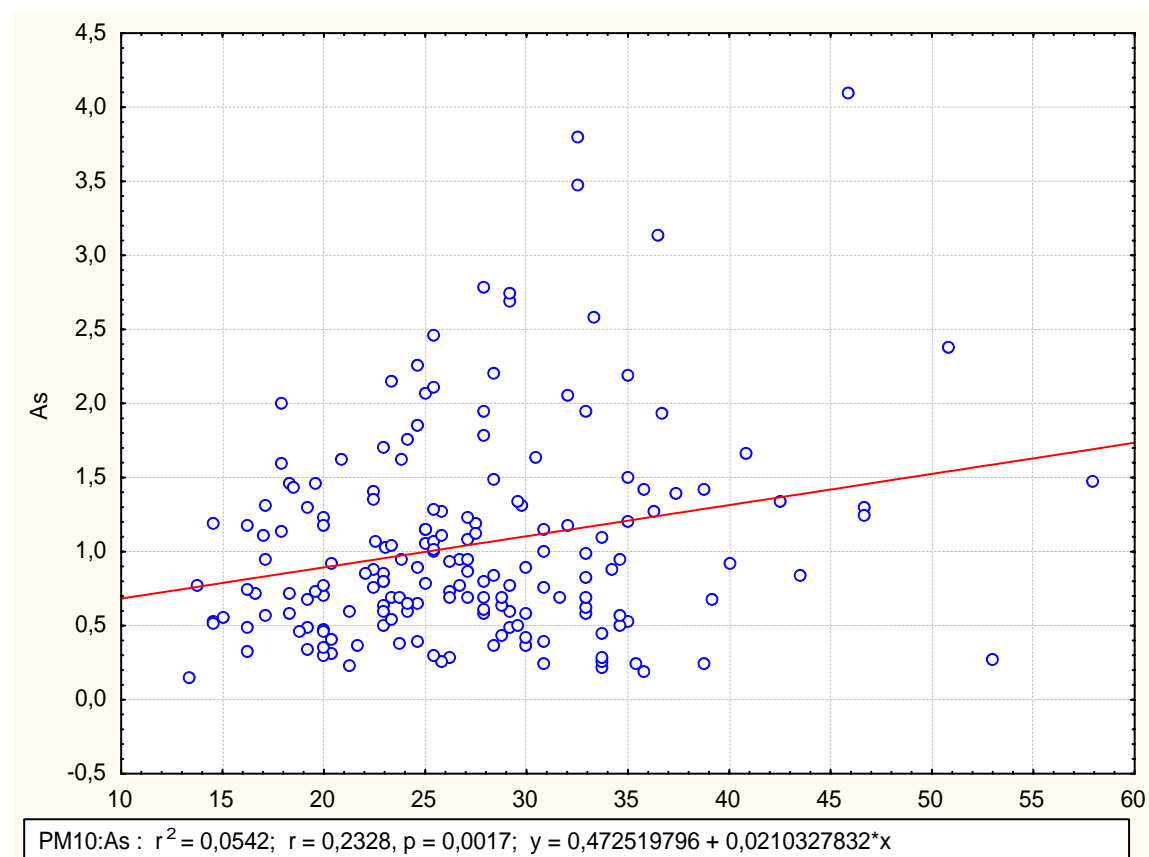
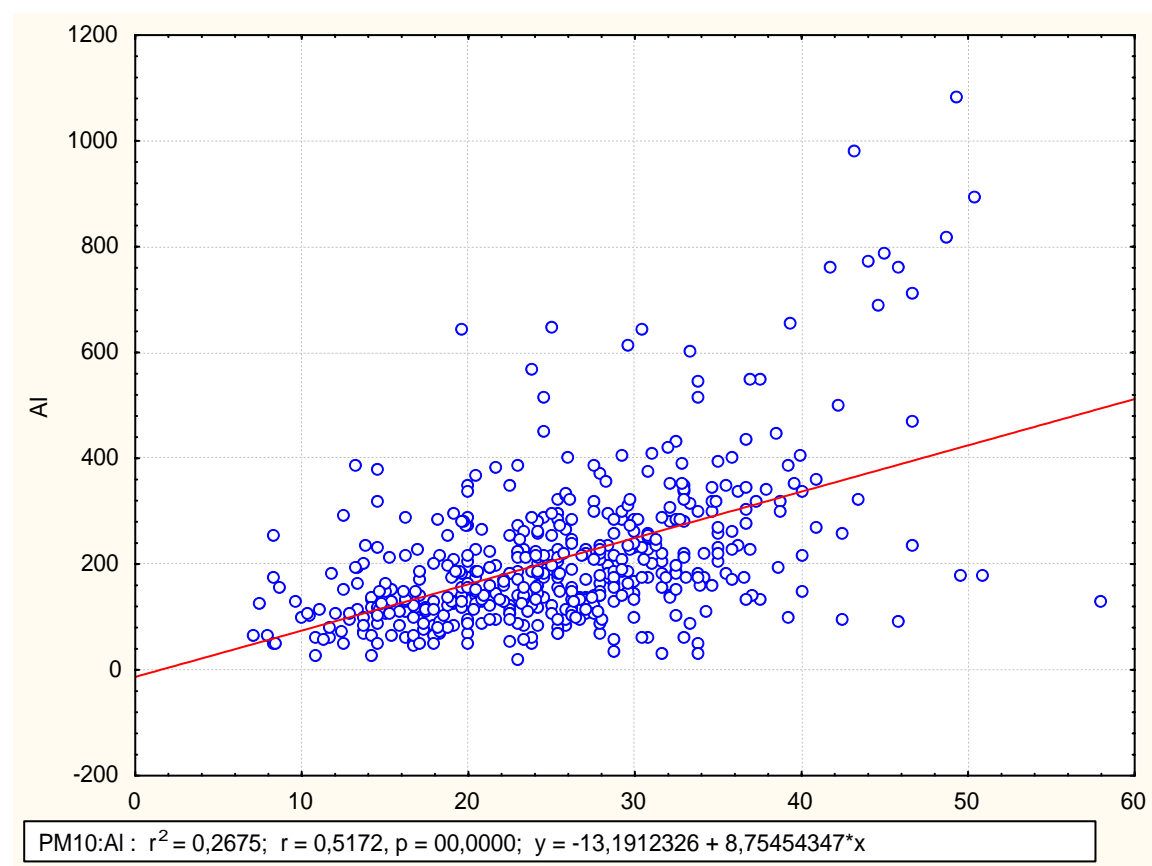


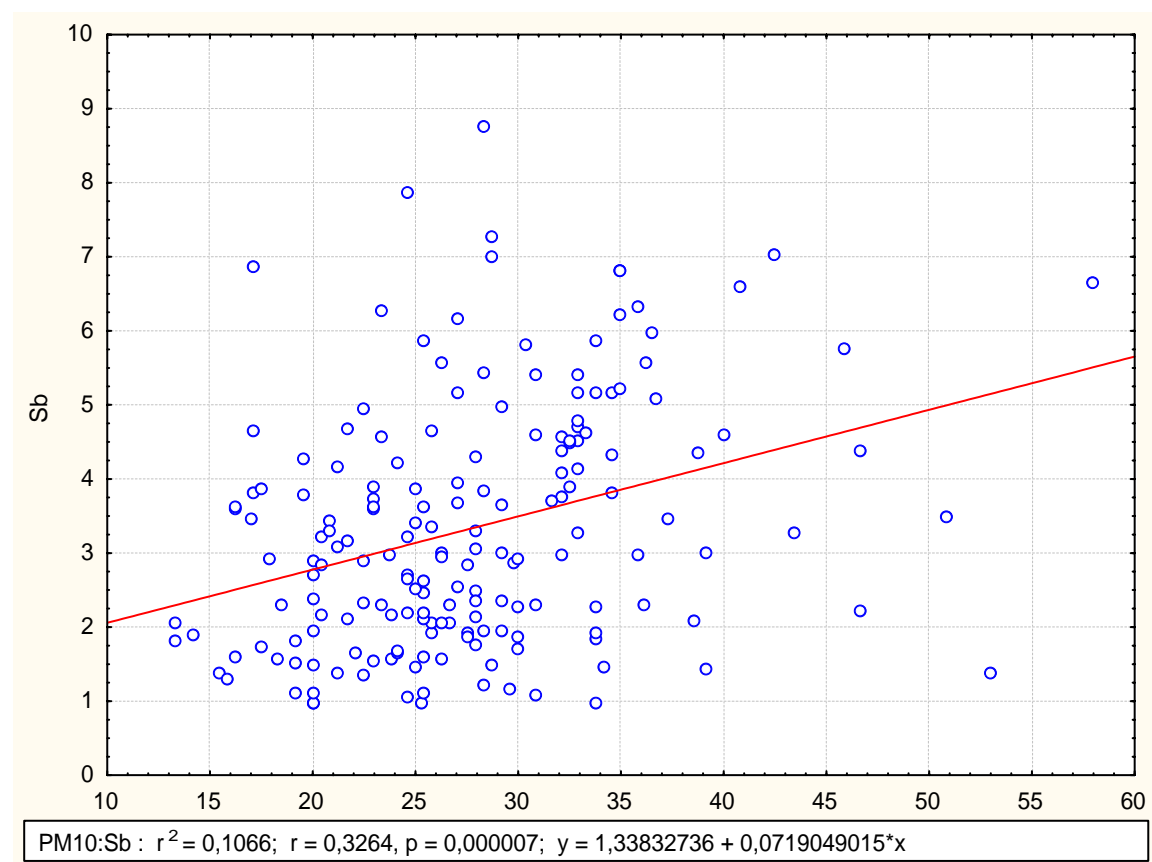
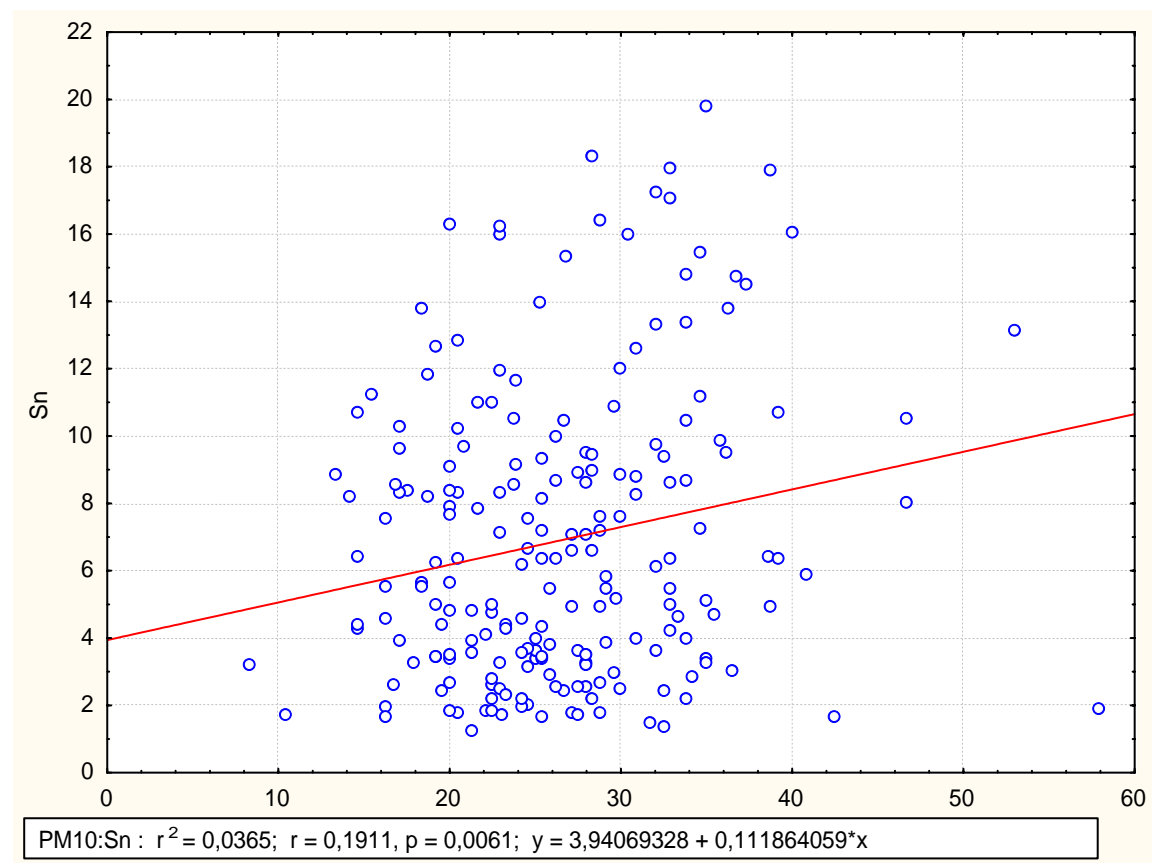












ANNEXE E : Profil des sources utilisés pour la modélisation CMB

Description du nom des sources et des références

TLI01	CENDRE	CENDRE INCINERATOR TOULON 2000
MARIN	MARIN	PORTLAND COARSE (Watson 2001)
UBRN1	UBRN1	PORTLAND COARSE URBAIN1 (Watson 2001)
UBRN2	UBRN2	PORTLAND COARSE URBAIN2 (Watson 2001)
AUTPB	AUTPB	PORTLAND AUTOPB (Watson 2001)
UNMIX1	TIAL	MODELISATION TIAL 2001-2002 cette étude
UNMIX2	UIOM	MODELISATION UIOM 2001-2002 cette étude
UNMIX3	NA	MODELISATION mer 2001-2002 cette étude
UNMIXA	TIAL4	MODELISATION TIAL 2001-2002 cette étude
UNMIXB	FEMN4	MODELISATION FEMN 2001-2002 cette étude
UNMIXC	UIOM4	MODELISATION UIOM 2001-2002 cette étude
UNMIXD	NA4	MODELISATION mer 2001-2002 cette étude
METAL	FER	METALLURGIE (Watson et al. 1994)
CARIER	CA	CONSTRUCTION (Watson et al. 1994)
BIOMAS	BIOEN	COMBUSTION BIOMASSE (Engelbrecht et al. 2002)
AGRI	BURN	AGRICULTURAL BURNING (Watson et al. 1994)
ROAD	DUST	SOL ET POUSSIÈRES DE ROUTE (Watson et al. 1994)
NATUR	SOIL	COMPO SOLS TOULON MOY cette étude
MER	MERW	MER (Watson et al. 1994)
UIOM	UIOMW	INCINERATEUR (Watson et al. 1994)

Description des espèces chimiques utilisées dans la modélisation

TOTL	TOX	*	CONCENTRATION TOTALE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PMTL	PMX	*	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CDTL	CDX	*	CADMIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PBTL	PBX	*	PLOMB ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ZNTL	ZNX	*	ZINC ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
VTL	VX	*	VANADIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
TITL	TIX	*	TITANE ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
BATL	BAX	*	BARYUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CUTL	CUX	*	CUIVRE ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
MNTL	MNX	*	MANGANESE ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
FETL	FEX	*	FER ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
MGTL	MGX	*	MAGNESIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
KTTL	K X	*	POTASSIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CATL	CAX	*	CALCIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NATL	NAX	*	SODIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ALTL	ALX	*	ALUMINIUM ICP-AES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Profils des sources

PNO SID SIZE	TLI01 CENDRE PM10	MARIN MARIN PM10	UBRN1 UBRN1 PM10	UBRN2 UBRN2 PM10	AUTPB AUTOB PM10	METAL FER PM10	UNMIXC UIOM4 PM10
CDTL	0.0001415						
CDX	0.0000021						
PBTL	0.0029521		0.00011	0.0015	0.03	0.008	0.00495
PBX	0.0002868		0.0432	0.0334	0.5		0.00363
ZNTL	0.0082		0.00026	0.00037	0.0013	0.012	0.04142
ZNX	0.0001	0.002		0.00008	0.05		0.01416
VTL	0.0000078		0.00006	0.00005	0.00005	0.001	
VX	0.0000003		0.0001	0.00045			
TITL	0.002012		0.0015	0.0018	0.001		0.00086
TIX	0.0001008		0.00017	0.00027			0.00061
BATL	0.0003935						0.00559
BAX	0.0000267						0.00207
CUTL	0.0004696		0.00004	0.00012	0.0003	0.003	0.0146
CUX	0.0000291		0.00041	0.0011	0.0035		0.00631
MNTL	0.0003042		0.00028	0.00011	0.00016	0.087	0.00341
MNX	0.0000126		0.476	0.0573	0.021		0.00191
FETL	0.0043		0.0085	0.0029	0.008	0.32	0.24308
FEX	0.0003		0.00009	0.00004	0.00018		0.07464
MGTL	0.0074	0.009	0.0031	0.0014	0.005	0.065	
MGX	0.0002		0.072	0.066	0.011		0.0191
KTL	0.0354	0.002	0.0024	0.00058	0.00029	0.009	
KX	0.0033	0.014	0.014	0.03	0.0125		
CATL	0.109	0.002	0.0067	0.0022	0.005	0.062	0.53813
CAX	0.0004		0.0082	0.0101			0.11419
NATL	0.0296	0.04	0.005	0.00091	0.0005	0.013	0.10559
NAX	0.0006	0.048	0.012	0.0154			0.13099
ALTL	0.0139		0.017	0.007	0.005	0.0065	0.0092
ALT	0.00160		0.297	0.28	0.0082		0.0288

PNO SID SIZE	CARIER CA PM10	BIOMAS BIOEN PM10	AGRI BURN PM10	ROAD DUST PM10	NATUR SOIL PM10	MER MERW PM10	UNMIXD NA4 PM10
CDTL					0.000003		
CDX					0.000001		
PBTL		0.0005		0.003	0.000134		0.00021
PBX		0.0021			0.000043		0.00023
ZNTL		0.0083		0.005	0.000119		0.01478
ZNX		0.0003			0.000069		0.00223
VTL					0.00003		
VX		0.007			0.000016		
TITL					0.000207		0.00058
TIX					0.000146		0.00016
BATL					0.000086		0.00098
BAX					0.000062		0.00015
CUTL			0.001	0.001	0.000027		0.00194
CUX					0.00001		0.00043
MNTL	0.001	0.0008		0.001	0.000345		0.00006
MNX		0.0008			0.000171		0.000034
FETL	0.004	0.0393	0.002	0.033	0.015345		0.05657
FEX		0.0007			0.01074		0.01001
MGTL	0.047	0.0073			0.004459	0.048	0.03433
MGX		0.0219			0.00305		0.00244
KTL	0.003	0.5351	0.059	0.006	0.006155	0.014	
KX		0.103			0.004026		
CATL	0.302	0.0197	0.004	0.029	0.094886	0.014	0.23067
CAX		0.0046			0.0754		0.0212
NATL		0.0186	0.002		0.000308	0.4	0.63135
NAX		0.0011			0.000125		0.02636
ALTL	0.004	0.0395	0.003	0.045	0.018607		0.00822
ALT		0.0167			0.012303		0.00454

PNO SID SIZE	UIOM UIOMW PM10	UNMIX1 TIAL PM10	UNMIX2 UIOM PM10	UNMIX3 NA PM10	UNMIXA TIAL4 PM10	UNMIXB FEMN4 PM10
CDTL	0.003					
CDX						
PBTL	0.081	0.00191	0.00442	0.0003	0.00179	0.00326
PBX		0.00053	0.00093	0.00028	0.00063	0.00374
ZNTL	0.115	0.01141	0.03815	0.01508	0.00505	0.03626
ZNX		0.00434	0.00531	0.00191	0.00543	0.0264
VTL						
VX						
TITL		0.0037	0.00081	0.00063	0.00484	0.0002
TIX		0.00056	0.00021	0.00015	0.00073	0.00085
BATL		0.00209	0.00431	0.00102	0.00232	
BAX		0.00025	0.00064	0.00015	0.00036	0.00193
CUTL	0.001	0.00314	0.01201	0.00217	0.0025	0.00452
CUX		0.00084	0.002	0.00045	0.001040	0.00515
MNTL					0.00138	0.02632
MX					0.0009	0.01456
FETL	0.003	0.12205	0.2905	0.07711	0.071	0.58668
FEX		0.01533	0.03924	0.01059	0.02539	0.3004
MGTL		0.0464	0.02351	0.03655	0.04111	0.12447
MGX		0.0049	0.00469	0.00238	0.00577	0.06806
CTL	0.065					
KX						
CATL	0.002	0.46114	0.42557	0.22985	0.5474	
CAX		0.04066	0.04922	0.01973	0.04687	0.40068
NATL		0.16998	0.12528	0.60276	0.11906	0.03704
NAX		0.0519	0.08126	0.02585	0.04809	0.17279
ALTL	0.008	0.12535	0.03051	0.01194	0.15185	0.11418
ALT		0.01717	0.00606	0.00446	0.01683	0.05584

ANNEXE F : Erreurs associées aux profils et critères de validation $C/2 \cdot \sigma$ qui doit être supérieur ou proche de 1.

Modélisation UNMIX globale (campagnes 1 et 2)

Source 1	composition	erreur	$C/2 \cdot \sigma$
Pb	0,0002	0,0037	0,5
Zn	0,0148	0,0264	3,3
Ti	0,0006	0,0009	1,8
Ba	0,0010	0,0019	3,2
Cu	0,0019	0,0052	2,3
Mn	0,0001	0,0146	0,1
Fe	0,0566	0,3004	2,8
Mg	0,0343	0,0681	7,0
Ca	0,2307	0,4007	5,4
Na	0,6314	0,1728	12,0
Al	0,0082	0,0558	0,9
total	1791,4	139,0	5,4

Source 2	composition	erreur	$C/2 \cdot \sigma$
Pb	0,0018	0,0006	1,4
Zn	0,0051	0,0054	0,5
Ti	0,0048	0,0007	3,3
Ba	0,0023	0,0004	3,2
Cu	0,0025	0,0010	1,2
Mn	0,0014	0,0009	0,8
Fe	0,0710	0,0254	1,4
Mg	0,0411	0,0058	3,6
Ca	0,5474	0,0469	5,8
Na	0,1191	0,0481	1,2
Al	0,1519	0,0168	4,5
total	920,9	124,0	3,8

Source 3	Composition C	erreur	$C/2 \cdot \sigma$
Pb	0,0050	0,0036	0,8
Zn	0,0414	0,0142	1,7
Ti	0,0009	0,0006	0,8
Ba	0,0056	0,0021	1,7
Cu	0,0146	0,0063	1,4
Mn	0,0034	0,0019	0,7
Fe	0,2431	0,0746	1,8
Mg			
Ca	0,5381	0,1142	2,8
Na	0,1056	0,1310	0,0
Al	0,0092	0,0288	0,1
total	815,8	182,1	2,0

Source 4	Composition C	erreur	C/2*sigma
Pb	0,0033	0,0037	0,3
Zn	0,0363	0,0264	0,6
Ti	0,0002	0,0009	-0,1
Ba	0,0000	0,0019	-0,4
Cu	0,0045	0,0052	0,1
Mn	0,0263	0,0146	1,0
Fe	0,5867	0,3004	1,0
Mg	0,1245	0,0681	1,1
Ca	0,0000	0,4007	-0,2
Na	0,0370	0,1728	0,4
Al	0,1142	0,0558	1,1
total	348,8	139,0	1,2

Modélisation UNMIX campagne 2001 (C1)

Premier modèle C1B

source 1	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0044	0,0027	0,8
Ti	0,0010	0,0004	1,3
Ba	0,0006	0,0002	1,5
Cu	0,0008	0,0004	0,9
Fe	0,0550	0,0111	2,5
Mg	0,0348	0,0037	4,7
Ca	0,1778	0,0340	2,6
Na	0,6967	0,0452	7,7
Al	0,0100	0,0096	0,5
total	1789,0	249,2	3,6

source 2	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0056	0,0080	0,4
Ti	0,0060	0,0017	1,8
Ba	0,0024	0,0006	2,0
Cu	0,0027	0,0014	0,9
Fe	0,1085	0,0440	1,2
Mg	0,0794	0,0190	2,1
Ca	0,4375	0,0654	3,3
Na	0,0785	0,1373	0,3
Al	0,1954	0,0548	1,8
total	848,2	343,7	1,2

source 3	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0195	0,0236	0,4
Ti			
Ba	0,0065	0,0182	0,2
Cu	0,0163	0,0432	0,2
Fe	0,3549	1,0957	0,2
Mg			
Ca	0,4473	0,1243	1,8
Na	0,1446	0,9892	0,1
Al			
total	767,6	225,4	1,7

source 4	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0623	0,0070	4,5
Ti	0,0007	0,0006	0,6
Ba	0,0011	0,0004	1,5
Cu	0,0030	0,0008	1,9
Fe	0,0444	0,0347	0,6
Mg	0,0160	0,0085	0,9
Ca	0,5664	0,0527	5,4
Na	0,2399	0,0493	2,4
Al	0,0296	0,0156	0,9
total	810,3	144,7	2,8

second modèle C1C

Source 1	Composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0084	0,0024	1,8
Ti	0,0009	0,0004	1,1
Ba	0,0007	0,0003	1,2
Cu	0,0011	0,0005	1,1
Mn	0,0006	0,0006	0,5
Fe	0,0566	0,0106	2,7
Mg	0,0322	0,0051	3,1
Ca	0,2095	0,0328	3,2
Na	0,6610	0,0546	6,1
Al	0,0110	0,0143	0,4
total	2239,6	315,4	3,6

Source 2	Composition C	erreur	C/2*sigma
Zn			
Ti	0,0084	0,0069	0,6
Ba	0,0035	0,0021	0,8
Cu	0,0033	0,0028	0,6
Mn	0,0094	0,0080	0,6
Fe	0,1594	0,0810	1,0
Mg	0,1120	0,0784	0,7
Ca	0,4268	0,1849	1,2
Na			
Al	0,2787	0,2525	0,6
total	513,3	403,1	0,6

Source 3	Composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0216	0,0710	0,2
Ti			
Ba	0,0071	0,0266	0,1
Cu	0,0173	0,0666	0,1
Mn	0,0042	0,0112	0,2
Fe	0,3840	1,1857	0,2
Mg			
Ca	0,4512	0,3423	0,7
Na	0,0915	1,1116	0,0
Al			
total	616,5	306,5	1,0

Source 4	Composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,058	0,009	3,3
Ti	0,001	0,001	1,0
Ba	0,002	0,000	2,0
Cu	0,005	0,001	2,5
Mn			
Fe	0,071	0,029	1,2
Mg	0,012	0,010	0,6
Ca	0,605	0,052	5,8
Na	0,168	0,051	1,6
Al	0,046	0,018	1,3
total	875,7	214,6	2,0

Modélisation UNMIX campagne 2002 (C2)

source 1	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0042	0,0062	0,3
Ti	0,0001	0,0003	0,2
Ba	0,0004	0,0003	0,8
Cu	0,0013	0,0010	0,7
Mn	0,0009	0,0009	0,5
Fe	0,0281	0,0298	0,5
Mg	0,0664	0,0049	6,7
Ca	0,2205	0,0633	1,7
Na	0,6347	0,0686	4,6
Al	0,0173	0,0114	0,8
total	1192,9	209,9	2,8

source 2	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn			
Ti	0,0049	0,0168	0,1
Ba	0,0011	0,0102	0,1
Cu			
Mn	0,0017	0,0562	0,0
Fe	0,0325	2,1252	0,0
Mg	0,0516	0,0603	0,4
Ca	0,6145	3,3727	0,1
Na	0,0751	1,4630	0,0
Al	0,1790	0,5836	0,2
total	754,6	329,5	1,1

Annexe F

source 3	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,0267	0,0087	1,5
Ti	0,0009	0,0005	1,0
Ba	0,0052	0,0012	2,1
Cu	0,0160	0,0038	2,1
Mn	0,0066	0,0015	2,2
Fe	0,2665	0,0532	2,5
Mg	0,0208	0,0070	1,5
Ca	0,5253	0,0644	4,1
Na	0,0806	0,0650	0,6
Al	0,0171	0,0180	0,5
total	977,6	183,7	2,6605

source 4	composition C	erreur	C/2*sigma
Zn	0,1035	0,1443	0,4
Ti	0,0013	0,0031	0,2
Ba	0,0022	0,0034	0,3
Cu	0,0055	0,0089	0,3
Mn	0,0171	0,0152	0,6
Fe	0,5685	0,5460	0,5
Mg	0,0255	0,0171	0,7
Ca			
Na	0,2619	0,1829	0,7
Al	0,0480	0,0438	0,5
total	528,9	221,7	1,2

ANNEXE G : résultats des modèles à trois sources proposés par la modélisation UNMIX à partir des données de la campagne de 2001

Modèle 1	Source 1	Source 2	Source 3
Zn	0.0046	0.0192	0.0375
Ti	0.0010	0.0036	0.0002
Ba	0.0004	0.0033	0.0034
Cu	0.0002	0.0062	0.0086
Fe	0.0438	0.1617	0.1814
Mg	0.0364	0.0465	0.0053
Ca	0.1726	0.4736	0.4741
Na	0.7113	0.0983	0.2449
Al	0.0109	0.1227	0.0125
total	1699.3	1384.7	1130.2
	mer	sol	anthropique

erreur	Source 1	Source 2	Source 3
Zn	0,0047	0,0084	0,0153
Ti	0,0002	0,0049	0,0006
Ba	0,0003	0,0058	0,0019
Cu	0,0008	0,0149	0,0060
Fe	0,0188	0,4018	0,0929
Mg	0,0040	0,0122	0,0145
Ca	0,0499	0,4691	0,1107
Na	0,0647	1,1599	0,2008
Al	0,0079	0,1804	0,0119
total	234,6	278,5	291,0

C/2*sigma	Source 1	Source 2	Source 3
Zn	0,49	1,14	1,23
Ti	2,10	0,37	0,20
Ba	0,63	0,28	0,92
Cu	0,15	0,21	0,71
Fe	1,17	0,20	0,98
Mg	4,60	1,90	0,18
Ca	1,73	0,50	2,14
Na	5,50	0,04	0,61
Al	0,69	0,34	0,52
total	3,62	2,49	1,94

Annexe G

Modèle 2	Source 1	Source 2	Source 3
Zn	0,0026	0,0190	0,0343
Ti	0,0010	0,0034	0,0005
Ba	0,0001	0,0033	0,0033
Cu	-0,0005	0,0060	0,0081
Mn	0,0003	0,0043	0,0013
Fe	0,0258	0,1666	0,1719
Mg	0,0356	0,0493	0,0073
K	0,0077	0,0692	0,0225
Ca	0,1510	0,4537	0,4587
Na	0,7704	0,1016	0,2720
Al	0,0060	0,1179	0,0163
total	1465,6	1485,4	1313,0
	mer	sol	anthropique

erreur	Source 1	Source 2	Source 3
Zn	0,0051	0,0065	0,0065
Ti	0,0004	0,0017	0,0004
Ba	0,0005	0,0017	0,0005
Cu	0,0013	0,0034	0,0012
Mn	0,0005	0,0034	0,0003
Fe	0,0277	0,0781	0,0190
Mg	0,0059	0,0139	0,0048
K	0,0076	0,0359	0,0064
Ca	0,0599	0,1224	0,0579
Na	0,0832	0,3232	0,0757
Al	0,0094	0,0696	0,0099
total	292,2	293,8	348,6

C/2*sigma	Source 1	Source 2	Source 3
Zn	0,25	1,45	2,65
Ti	1,20	0,98	0,70
Ba	0,05	0,95	3,41
Cu	-0,18	0,88	3,36
Mn	0,26	0,64	2,08
Fe	0,47	1,07	4,52
Mg	3,01	1,77	0,76
K	0,51	0,97	1,74
Ca	1,26	1,85	3,96
Na	4,63	0,16	1,80
Al	0,32	0,85	0,82
total	2,51	2,53	1,88

ANNEXE H : Références des rapports isotopiques du plomb utilisés dans notre étude

type	lieu	$^{208}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}/^{207}\text{Pb}$	référence
aérosols urbains	Lille	2,109	1,158	(Deboudt et al. 1999)
	Amiens	2,1476	1,1108	(Monna et al. 1997)
	Bar-le-duc	2,1309	1,1279	
	Caen	2,144	1,1155	
		2,1438	1,1158	
	Clermont-ferrant	2,1366	1,1219	
	le Havre	2,1517	1,1094	
		2,1508	1,1091	
	Lille	2,1492	1,1123	
		2,1469	1,1124	
	Paris	2,1386	1,1212	
		2,1366	1,1219	
	Montpellier	2,1361	1,1211	
		2,1421	1,1159	
		2,1402	1,1181	
		2,1539	1,1068	
	Nantes	2,1603	1,1008	
	Nice	2,1363	1,1221	
	Strasbourg	2,1236	1,1342	
		2,125	1,1319	
	Toulouse	2,1563	1,1042	
		2,1184	1,1453	
		2,13820417	1,12145417	
industrie métallurgie Fe-Mn usine fonderie de plomb ZnO	Nord France	2,0035	1,2226	(Véron et al. 1999)
	Nord France	2,0322	1,19576667	(Deboudt et al. 1999)
	Nord France	2,1506	1,1113	
	Nord France	2,1269	1,13295	
		2,1168	1,1432	(Hansmann et al. 2000)
essence	ELF	2,198	1,0693	(Monna et al. 1997)
	Leclerc	2,1832	1,0806	
	Monoprix	2,1719	1,0942	
	total	2,1705	1,0942	
	Esso	2,1904	1,0753	
	AGIP	2,1777	1,0878	
	BP	2,1914	1,0736	
	Shell	2,1796	1,0856	
	Carrefour	2,1728	1,0943	

Deboudt, K., P. Flament, D. Weis, J. P. Mennessier et P. Maquighen (1999). "Assessment of pollution aerosols sources above the straits of Dover using lead isotope geochemistry." The Science of the Total Environment **236**: 57-74.

Hansmann, W. et V. Koppel (2000). "Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils." Chemical Geology **171**(1-2): 123-144.

Monna, F., J. Lancelot, I. W. Croudace, A. B. Cundy et J. T. Lewis (1997). "Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom : implications of Pb pollution sources in urban aeras." Environmental Science and Technology **31**(8): 2277-2286.

Véron, A., P. Flament, M. L. Bertho, L. Allemen, R. Flegel et B. Hamelin (1999). "Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France." Atmospheric Environment **33**: 3377-3388.

ANNEXE I : Article

J. Phys. IV France **107** (2003)

© EDP Sciences, Les Ulis

DOI: 10.1051/jp4:20030404

727

Emission sources identification in a vicinity of the municipal solid waste incinerator of Toulon in the South of France

M. Le Floch, Y. Noack and D. Robin¹

CEREGE, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP. 80, 13545 Aix-en-Provence, France

¹ AIRMARAIX, 67 avenue Prado, 13006 Marseille, France

Abstract: The aim of this preliminary study is the identification and the apportionment of atmospheric sources influencing the quality of ambient air in the vicinity of MSWI of Toulon. A multivariate receptor model, Unmix, has been applied to ambient elementary concentration data of PM₁₀ fraction measured at five sites around the MSWI. Four composition profiles have been estimated : a marine source (Na-Mg), re-suspended particles (Ti-Al), an industrial source (Ba-Cu-Fe) and a fourth source characterised by Zn-Ca association. The marine source (40% of the total contribution) is the major source influencing the ambient air. This is in accordance with the coastal environment of the study area. The re-suspended particles (23%) is a mixing of soil and industrial dust coming from urban area. The analysis of meteorological data at two sites localised at the north of MSWI show that both industrial (19%) and Zn-Ca (17%) sources could come from MSWI.

1. INTRODUCTION

The Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) of Toulon (South of France) is located in the urban area, in a coastal environment. This incinerator burns 285 kt/year of municipal wastes and is conformed to U.E. norms. The aim of this study is the identification of MSWI source from ambient elementary concentration of airborne PM₁₀. In a first step, a explanation of the experimental conditions and statistical tools will be given. In a second step, the results of the Unmix modelisation will be presented and discussed.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Measurements data



Figure n°1 : study area

During the sampling campaign (April 2001 to September 2001), five sites (Fig. 1) have been sequentially equipped with the Partisol Plus 2025 system from Rupprecht and Pataschnick. Only the PM10 fraction was collected with a 24 hours sampling period. For each sampling day, a filter has been analysed in order to estimate their heavy metal content (Cd, Pb, Ni, Zn, Cr, Al, As, Sn, Sb, Ca, Na, K, Mn, Mg, V, Ti, Ba, Cu and Fe).

2.2. Multivariate Model and Method

Unmix is a multivariate receptor model based on self-modeling curve resolution [1] (SMCR) and principal component analysis (PCA). This model assesses the source compositions and contributions from each sample to ambient data without emissions inventories and with a minimum a priori knowledge. The SMCR technique imposes explicit physical constraints as the non negativity of factor profiles and contributions (for more details see the references 2 to 4).

In this study, 250 daily samples were collected and 19 species were measured. After, cleaning data set (the values inferior to the detection limit were considered like missing values), only 165 daily samples, 11 species and the total concentration of all measured species were used in the Unmix modelisation. The total concentration of all measured species is used to normalize data.

Two positivity constraints were used in the Unmix modelisation :

- if the sum of any negative values for any species in a source composition is greater than 15 % of its mean, the source composition is rejected ;
- the sum of all negative species in a source must be less than 25% of the total mass apportioned to the source.

The last parameter defines the lower fraction of the data that is to be partially discounted. Here, 0.15 is used, this means that the lower 15% of the data are weighted to have less influence on the Unmix calculation.

The number of sources is determined by two methods : the minimum of r-squared value for each specie in the model and the minimum of signal-to-noise ratio calculated by the NUMFACT procedure [5].

2.3. Meteorological data

The meteorological tri-hours data (direction and speed of wind) were given by the Meteo France station localised at La Mitre south of the municipal waste incinerator. In order to use the results of the Unmix modelisation and to look at the behaviour of the species vs. wind directions, the resultant daily direction (φ_R) and speed (V_R) of wind were calculated as follows

$$V_R = \left[\left(\frac{\sum_{i=1}^N (-V_i \sin \varphi_i)}{N} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^N (-V_i \cos \varphi_i)}{N} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\varphi_R = \arctg \frac{\sum_{i=1}^N (-V_i \cos \varphi_i)}{\sum_{i=1}^N (-V_i \sin \varphi_i)} \quad (2)$$

The meteorological data confirm the assumption that the sources 1 and 3 could come from the MSWI.

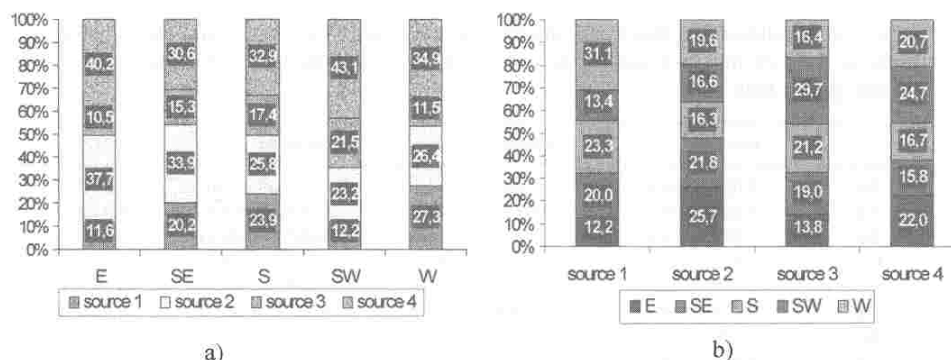


Figure 2. : percentage of sources contributions per wind sector at site 1 (a) and percentage of average wind sector contribution per source (b)

4. CONCLUSION

Four sources are identified using the Unmix model based on elementary concentration of PM10 fraction data sampling in ambient air. A marine source, re-suspended particles, two anthropogenic sources : one characterised by a Zn-Ca association. Marine source and re-suspended particles are the main sources in this area. Re-suspended particle is a mixing of soil and industrial dust coming from the urban area. The meteorological data show that the both anthropogenic sources could come from the MSWI but this parameter isn't sufficiently discriminant to differentiate the origin of these sources. For confirming or invalidating this hypothesis, other Unmix simulations will be done with more data. PMF and CMB models will be used to compare the results. To distinguish, the different possible origins of these sources, analysis of PM10 morphology with SEM-EDS will be undertaken.

Acknowledgements

The author is grateful to Dr. R.C. Henry (University of Southern California) for the Unmix model, version 2.4.

References

- [1] Henry, R.C., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 37 (1997), 37-42.
- [2] Kim, B.M. and Henry, R.C., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 49 (1999), 67-77.
- [3] Kim, B.M. and Henry, R.C., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 52 (2000), 145-154.
- [4] Kim, B.M. and Henry, R.C., Atmospheric Environment, 34, (2000), 1747-1759.
- [5] Henry, R.C. et al., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 48 (1999), 91-97.

